

THÈSES

présentées

à la Faculté des Sciences
de l'Université de Lyon

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Pierre TURLIER

Ingénieur E.S.C.I.L.

Attaché de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude de la synthèse du titanate de baryum et de quelques-unes de ses propriétés physiques

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 30 janvier 1959 devant la Commission d'examen

Président : M. Prettre

Examineurs : MM. J. Bernard, C. Eyraud



Digitized by the Internet Archive
in 2026

UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

Doyens Honoraires

- MM. LONGCHAMBON, * O., , Médaille de la Résistance,  I., 
DOUIN, * O., ,  I.

Professeurs Honoraires

- MM. LOCQUIN, *  I., Correspondant de l'Institut.
DE LARAMBERGUE,  A.
DŒUVRE, *  I.
SOLLAUD, *  I.
MENTZER,  A.

Doyen

- M. MOUSSA,  A.

Assesseur

- M. PRETTRE, *  I.

Professeurs

- MM. LONGCHAMBON, * O., , Médaille Résistance,  I., , *Minéralogie.*
DOUIN, * O., ,  I., *Botanique.*
DEJARDIN, * O.,  I., *Physique générale.*
PRETTRE, *  I., *Chimie industrielle.*
DUFAY, *  I., *Astronomie.*
EYRAUD H., *  I., *Calcul différentiel et intégral.*
THIBAUD,  I., *Physique atomique.*
CORDIER, * O.,  I.,  C., , *Physiologie.*
KÜHNER, *  I., *Botanique.*
AUMÉRAS,  I., *Chimie.*
COLONGE,  I., *Chimie organique.*
COURTY,  I., *Chimie-Physique.*
BERNARD,  I., *Physique.*
MALÉCOT,  I., *Mécanique rationnelle et appliquée.*
FÉANDRIN, *Géologie appliquée.*
JANIN,  A., *Physique.*
VIRET, *  I., *Géologie.*
MOUSSA,  A., *Chimie nucléaire.*
NIGON, *Zoologie expérimentale.*
WAUTIER, *Zoologie.*
GAUTHIER H., *Géologie.*
CHOPIN, *Chimie biologique.*
BRACONNIER, *Mathématiques.*
CUEILLERON, *Chimie.*
BOUILLIER,  I., *Méd. Résistance, Minéralogie.*
JAFFARD, *Mathématiques.*
BOIDIN, *Botanique.*
EYRAUD C., *Chimie minérale.*

Maîtres de Conférences

- | | |
|---------------------------------------|--|
| MM. LAVIOLETTE, <i>Zoologie.</i> | DREUX, <i>Chimie.</i> |
| LAFOUCRIÈRE, <i>Physique nucl.</i> | DEPRAZ, <i>Techniques de Physique nucléaire.</i> |
| DESSAUX, <i>Physiologie.</i> | PISTOULET, <i>Physique.</i> |
| MESNARD, <i>Physique générale.</i> | PACHECO, <i>Chimie biologique.</i> |
| LONCHAMP, <i>Physique.</i> | FERON, <i>Mathématiques.</i> |
| GRANDMONTAGNE, <i>Phys. gén.</i> | MERLIN, <i>Chimie.</i> |
| TEICHNER, <i>Chimie industrielle.</i> | DE CECCATTY, <i>Zoologie.</i> |
| GIGOUT, <i>Géologie.</i> | |
| TORTRAT, <i>Mathématiques.</i> | |

Chargés de cours complémentaires

- | | |
|---|----------------------------|
| M ^{me} FIASSON, <i>Zoologie.</i> | MAZENOT, <i>Géologie.</i> |
| MM. PENNANEAC'H,  A., <i>Mathém.</i> | MURET, <i>Botanique.</i> |
| GAUTHIER J.,  A., <i>Chimie.</i> | FIASSON, <i>Zoologie.</i> |
| DAVID L., <i>Géologie.</i> | TRANCHAT, <i>Physique.</i> |
| STRIFFLING, <i>Météorologie et Physique du Globe.</i> | |

Secrétaire

- M. ROUX,  I.

THÈSES

présentées

à la Faculté des Sciences
de l'Université de Lyon

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Pierre TURLIER

Ingénieur E.S.C.I.L.

Attaché de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude de la synthèse du titanate de baryum et de
quelques-unes de ses propriétés physiques

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 30 janvier 1959 devant la Commission d'examen

Président : M. Prettre

Examineurs : MM. J. Bernard, C. Eyraud



A M. le Professeur M. PRETTE

*en témoignage de mon respect
et de ma gratitude*

A MES PARENTS

A MA FIANCÉE

A MES FRÈRES ET SŒURS

INTRODUCTION

Si la théorie réticulaire de la structure s'est révélée féconde pour l'interprétation de nombreuses propriétés des solides cristallins, elle incline trop facilement à assimiler ceux-ci à des assemblages rigides, donc essentiellement inertes. Or, il suffit généralement d'élever de quelques centaines de degrés leur température pour qu'ils manifestent une réactivité chimique plus ou moins marquée.

Depuis le début de ce siècle s'est constituée peu à peu une véritable « chimie des solides » dont il faut distinguer plusieurs aspects.

Il a été nécessaire d'étudier en premier lieu la nature des liaisons entre atomes, l'organisation du réseau cristallin, les défauts qu'il peut comporter et ses transformations structurales.

L'étude des mouvements des ions nécessite la description des phénomènes de diffusion et de conductibilité électrique.

Les réactions de l'état solide comprennent deux types bien distincts de processus, schématisés ci-dessous :

a) solide = solide + gaz

solide + gaz = solide

Appartiennent à ce type les réactions de décomposition et d'oxydation dont il faut souligner l'importance théorique et pratique.

b) solide + solide = solide

solide + solide = solide + gaz

Ces réactions jouent un grand rôle dans les industries métallurgiques et céramiques, ainsi que pour la préparation de pigments et de catalyseurs.

Leur intérêt scientifique n'est pas moindre. Toutefois leur étude pose de nombreux problèmes. Peu de techniques expérimentales se révèlent efficaces. D'autre part, l'interprétation des résultats est considérablement gênée par le manque de données. Comme le note G.

Chaudron (1), « les études cinétiques et thermodynamiques appliquées à l'étude des solides sont parmi les plus récentes, et on ne connaît encore qu'un très petit nombre de systèmes qui ont été étudiés dans leur ensemble d'une manière précise ».

Il existe pourtant des monographies relatives à ce sujet, et dans le recueil de Garner (2), A.-J.-E. Welch en résume les principales.

Le premier, Tammann (3) a montré l'existence de « températures caractéristiques » de réactions, et leur rapport avec le point de fusion des réactifs.

Hedvall (4) s'est attaché à rechercher l'influence des transformations structurales des solides sur leur réactivité.

Hüttig (5) a porté une attention particulière aux « états intermédiaires » intervenant en cours de réaction.

Jost (6) s'est attaqué au problème de la diffusion dans les solides, de tels processus étant apparemment responsables d'un grand nombre de particularités cinétiques.

Forestier (7) a particulièrement bien mis en évidence le rôle du milieu gazeux.

Afin d'apporter une contribution à l'étude de ces réactions, nous avons choisi un système particulièrement simple. En effet, la préparation du métatitanate de baryum par réaction à l'état solide entre l'oxyde de titane et le carbonate de baryum met en jeu des composés cristallisés bien connus. D'autre part, le dégagement de gaz carbonique laisse entrevoir la possibilité précieuse d'utiliser la thermogravimétrie pour suivre l'avancement de la réaction. De plus, le titanate de baryum présente un intérêt scientifique notable, étant données ses propriétés électriques (8).

Nous mentionnerons tout d'abord les études récemment parues concernant la synthèse de ce composé et les propriétés des différents titanates.

Le diagramme d'équilibre du système $\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2$ a été déterminé par différentes techniques et révèle l'existence de divers composés répondant à la formule générale $x \text{ BaO}, y \text{ TiO}_2$.

Statton (9), au moyen d'un microfour à molybdène permettant l'observation optique des changements de phase à haute température met en évidence les composés suivants :



Dans une étude analogue, Trzebiatowski (10), en combinant des méthodes microscopiques, thermiques et radiocristallographiques, arrive aux mêmes conclusions.

Récemment, Rase et Roy (11) reprennent entièrement la question et décrivent, outre les composés ci-dessus, le « trititanate » (BaO , 3 TiO_2).

Ces auteurs ont le mérite de donner les diagrammes de diffraction X de tous ces composés, ce qui laisse espérer leur détection dans un mélange par la méthode des poudres de Debye-Scherrer.

Trzebiatowski (12), grâce à des expériences de diffusion entre solides à 1050° C ., a isolé le titanate basique (3 BaO , TiO_3), instable et très soluble dans les acides, même dilués.

Enfin, Kubo et Shinriki (13) signalent le titanate (2 BaO , 3 TiO_2) mais l'existence de ce composé paraît sujet à discussions, car il n'est pas signalé par d'autres auteurs.

Le métatitanate BaTiO_3 est le titanate qui nous intéresse tout particulièrement. Ce composé est bien connu à l'heure actuelle. Sa structure est rhomboédrique en dessous de -90° C ., orthorhombique entre -90° C et 0° C ., tétragonale entre 0° C et 120° C ., cubique jusqu'à 1460° C . et hexagonale au-delà (11). Toutes ces phases ont été décrites à plusieurs reprises, ainsi que leurs transformations mutuelles. Megaw (14) donne un résumé très clair de leurs propriétés. L. Eyraud (8) a particulièrement bien mis en évidence la relation entre la structure et les propriétés ferroélectriques. Signalons également que le U.S. Bureau of Mines (15) a publié récemment les chaleurs et énergies libres standard de formation du métatitanate BaTiO_3 , ce qui permet le calcul de certaines énergies de réaction.

Les processus intervenant lors de la synthèse du titanate BaTiO_3 par réaction en phase solide entre l'oxyde de titane et le carbonate de baryum sont complexes et les auteurs font intervenir de nombreux composés et réactions intermédiaires différentes.

Kubo et Shinriki (1) décèlent en cours de réaction (2BaO , TiO_2) (2 BaO , 3 TiO_2) et (BaO , 3 TiO_2), les températures de formation étant respectivement 300 , 700 et 800° C .

Freundlich (16) admet également l'intervention de l'orthotitanate Ba_2TiO_4 .

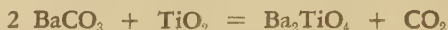
Trzebiatowski (12) entreprend une étude beaucoup plus complète : en associant l'analyse chimique à la diffraction X et à l'analyse thermique, il arrive aux conclusions suivantes :

1°) à des températures inférieures à 810° C., le métatitanate BaTiO_3 se forme seul par la réaction :



2°) dans le domaine de la première transformation structurale du carbonate de baryum (810°) se forme un composé riche en oxyde de titane.

3°) entre 810° et 980° interviennent simultanément les deux réactions :



4°) aux températures supérieures à 980° :



5°) à des températures supérieures à 1 000° :



Gottardi (17) arrive à la conclusion que la formation d'un composé en phase solide est le stade final d'une série d'interactions entre les réactifs, avec changement progressif des propriétés physicochimiques, en fonction de la température et du temps, le produit initial étant toutefois toujours le même titanate BaTiO_3 .

L'utilisation de l'analyse thermique différentielle pour déceler les températures de réaction entre les différents solides a été tentée par Trzebiatowski (12) d'une part et Keler et Kuznetsov (18) d'autre part. S'ils n'ont pu interpréter d'une façon certaine les phénomènes observés, ces auteurs ont eu le mérite de montrer que cette technique était suffisamment sensible pour apporter de précieux renseignements dans le cas présent.

Les données sur la vitesse de ces réactions sont assez réduites. Shinriki et Kubo (19) admettent deux relations différentes suivant le degré d'avancement de la réaction.

$$\text{a) } x - px \frac{2}{3} = kt$$

$$\text{b) } \frac{3}{2} [1 - (1 - x) \frac{2}{3}] - x = kt$$

t étant le temps et x le taux de réaction ; k et p sont des constantes

dépendant du nombre de points de contact entre réactifs, de l'épaisseur de la couche de diffusion, etc...

Gottardi (20), après avoir essayé un certain nombre de relations proposées par les auteurs, adopte la formule de Jander :

$$\left(1 - \sqrt{\frac{100 - z}{100}}\right)^2 = kt,$$

k et t ayant la même signification que ci-dessus, et z étant le « pourcentage de réaction », c'est-à-dire la proportion centésimale de molécules ayant réagi.

Notre étude permet d'apporter un peu plus de clarté dans l'interprétation de ces résultats souvent contradictoires. Nous avons cherché à définir les différens facteurs influant sur la vitesse de réaction et à juger de leur importance relative en comparant le système étudié à d'autres systèmes analogues.

Enfin, à la suite des travaux de L. Eyraud (8), nous avons tenté d'établir des rapports entre les particularités structurales du titanate de baryum et ses propriétés diélectriques.

Les travaux ont été effectués au Laboratoire de Chimie Industrielle de la Faculté des Sciences de Lyon. Que M. le Professeur Prettre nous permette de lui exprimer ici notre profonde gratitude pour les conseils judicieux qu'il nous a prodigués au cours de nos recherches et pour l'aide bienveillante qu'il nous a apportée dans l'achèvement de notre travail.

Notre vive reconnaissance inclut également M. le Professeur Charles Eyraud qui a bien voulu mettre à notre disposition les nombreuses ressources de son laboratoire. Suivant pas à pas notre travail, critiquant nos expériences, suggérant beaucoup d'idées et d'interprétations nouvelles, il a créé une ambiance dynamique et cordiale par ses reproches et ses encouragements autour de ce travail d'équipe.

Nous témoignons notre gratitude à M. Lucien Eyraud, Maître de conférences à l'Institut National des Sciences Appliquées et spécialiste de la ferroélectricité, qui a porté une attention constante à nos recherches.

Nous remercions bien vivement M. le Professeur Lecomte, pour nous avoir permis de nous initier aux techniques infrarouges, ainsi que M. le Professeur Cueilleron et ses élèves, dont les connaissances approfondies des problêmes des hautes températures nous ont été précieuses.

Ce travail a pu être mené à bien grâce à l'appui matériel du

Centre National de la Recherche Scientifique auquel nous exprimons en la personne de son directeur, M. Coulomb, et de M. le Professeur Imelik, Maître de Recherches au Laboratoire de Chimie Générale de la Sorbonne, notre parrain de recherches, nos plus vifs remerciements pour leur constante sollicitude.

Que MM. les Professeurs Prettre, Bernard et Eyraud trouvent ici l'expression de notre pratitude pour avoir accepté d'être les membres de notre jury.

Il nous est particulièrement agréable d'exprimer notre amicale gratitude à MM. Chevreton, de Mourgues et Silvent qui nous ont été d'un précieux concours pour tous les problèmes structuraux, à M. Bachelard pour l'aide dont il nous a fait bénéficier grâce à sa parfaite maîtrise de la thermogravimétrie, ainsi qu'à Mme Lenoir pour les examens microscopiques.

Nous ne saurions oublier le climat empreint de sympathie qu'ont su créer tous nos camarades de laboratoire au service de Chimie Industrielle de la Faculté des Sciences de Lyon.

PREMIÈRE PARTIE

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Techniques expérimentales

Comme le note très justement Tran-Huu-The (21), « chacune des nombreuses méthodes d'examen du solide ne fournit que des indications très partielles. Etant donné le nombre élevé de renseignements nécessaires, il nous faut recourir à l'emploi simultané du plus grand nombre possible de méthodes, même pour n'aboutir parfois qu'à une seule information ».

La pluralité des techniques n'a pu être rendue efficace que moyennant certaines précautions. Outre la définition des réactifs de départ (voir Deuxième partie, chap. 1), il a fallu adopter un protocole d'étude. Le choix de celui-ci a été déterminé après certains tâtonnements de façon à pouvoir être observé rigoureusement, quelle que soit la technique utilisée. Il concerne en particulier les conditions de mélange des réactifs, la vitesse de chauffe pour les essais en montée linéaire de température, les températures de trempe et de réactions isothermes.

Les techniques utilisées ne sont pas originales. Les trois principales, à savoir l'analyse thermique différentielle, la thermogravimétrie et la radiocristallographie ont été décrites en détail par Tran-Huu-The (21), R. Goton (22) et P. Lakodey (23). Aussi nous limiterons-nous à mentionner les modifications nécessitées par nos problèmes particuliers, en cherchant à montrer ce qui les justifie. Nous tenterons également de juger des informations apportées par chacune de ces techniques et de leur rôle respectif.

I. L'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

Le but de cette technique est de mettre en évidence les réactions en phase solide et les transformations structurales, plus généralement tout processus susceptible de dégager (ou d'absorber) de la chaleur. Le principe de la méthode consiste à chauffer l'échantillon à étudier et à tracer une courbe $\Delta T = f(T)$, T étant la température et ΔT la différence de température entre l'échantillon et un témoin. Celui-ci doit présenter des propriétés thermiques voisines, mais ne subir aucune transformation dans la zone de température explorée.

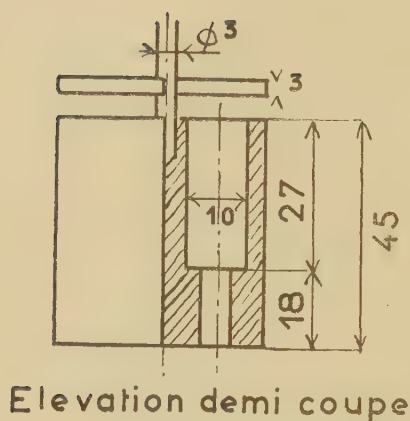
A) *Appareil*: L'étude du solide par analyse thermique différentielle nécessite essentiellement la mise en œuvre d'un dispositif de chauffage convenable, d'une enceinte réactionnelle et d'un système de mesure, et si possible d'enregistrement, des températures.

1°) *Le four vertical*: Nous avons choisi un four à résistance de platine rhodié construit par M. Danou, et dont la température maximum d'utilisation est de 1 700° C. Il permet d'effectuer sans inconvénient des montées de température de 10°-minute jusqu'à 1400°. L'alimentation est assurée par un alternostat 0-220 volts. La montée de température devant être aussi régulière que possible, tout système de programmeur « tout ou rien » ou même « tout ou peu » est à proscrire. Une variation brusque de l'intensité du four risque de se traduire par une irrégularité sur la courbe d'analyse thermique. Il paraît donc préférable d'augmenter progressivement la tension d'alimentation du four, en agissant manuellement sur l'alternostat toutes les deux ou trois minutes. Les tensions nécessaires à chaque instant pour obtenir une montée de température convenable sont déterminées empiriquement.

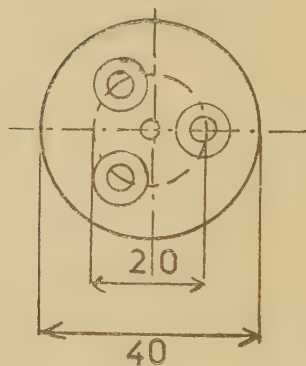
2°) *Le bloc d'analyse*: Nous avons choisi comme matériau l'alliage kanthal. S'il présente l'inconvénient d'être hétérogène et faible conducteur thermique, il a l'avantage d'être pratiquement inoxydable, même à 1400° C., tout en étant relativement facile à usiner. Son point de fusion est de 1 510° environ. Le bloc est percé de trois cavités disposées symétriquement par rapport à l'axe du cylindre et surmonté d'un disque de kanthal faisant office de couvercle (voir figure 1). Le bloc est suspendu grâce à une tige de kanthal rigide. Il n'est guère possible, avec ce dispositif, de dépasser 1 400° C sans courir le risque d'une rupture de suspension.

3°) *Les thermocouples*: L'une des cavités du bloc est remplie de substance témoin, en l'occurrence de magnésie, choisie suffisamment fine pour se tasser facilement. Un thermocouple platine-platine rhodié mesure sa température. Les deux autres cavités sont remplies, l'une de substance témoin, l'autre de l'échantillon à étudier. Un thermocouple différentiel platine-platine rhodié mesure la différence de température entre les deux cavités. Les couples platine-platine rhodié, bien que ne donnant qu'une faible force électromotrice, sont inaltérables et leurs caractéristiques sont stables, au moins pour les températures inférieures à 1 100° C.

La nature des perles nécessaires à l'isolement des couples est d'une certaine importance dès que la température est supérieure à 1 100° C. Les perles de silicate de magnésium fondent dès 1 300-1 350° C. L'alumine frittée, par contre, a toujours donné de bons ré-



Vue de dessus



Bloc d'analyse

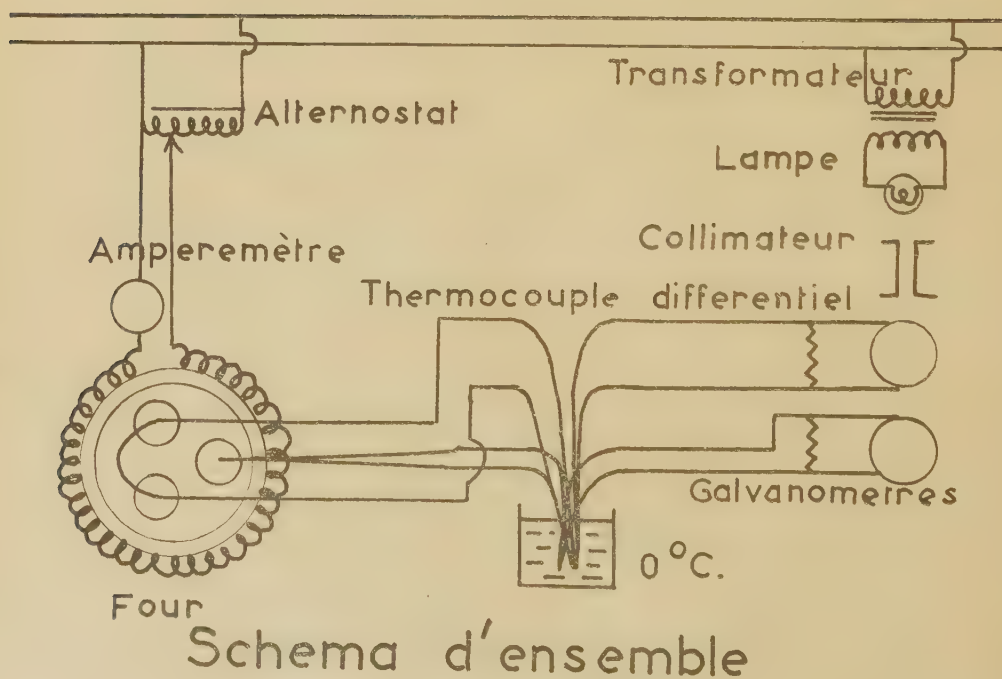


Fig. 1. — L'analyse thermique différentielle

sultats. Pour mener à bien des essais jusqu'à 1 400°, il est nécessaire que les perles en contact avec le bloc soient en parfait état.

Les soudures des fils de platine sont toujours réalisées au chalumeau, de préférence à la soudure électrique. Les contacts platine-cuivre sont plongés dans la glace fondante. Cette précaution évite les corrections de soudure froide nécessaires à l'évaluation correcte des températures, et donne la certitude que les différences de potentiel enregistrées ne proviennent que de variations de température des soudures chaudes.

4°) *Le système d'enregistrement* : Deux systèmes assez différents, semblant présenter respectivement des avantages bien particuliers, ont été expérimentés successivement.

a) L'enregistreur Saladin-Le Chatelier, qui est un système galvanométrique.

Chaque galvanomètre enregistre le courant obtenu en faisant débiter le thermocouple correspondant sur une résistance assez grande pour que les variations de résistance des fils de platine (dues aux variations de température) n'influent pas sur la résistance totale du circuit. Des shunts permettent de modifier la sensibilité des deux galvanomètres. Toutefois, il est utile de veiller à ne pas dépasser leur résistance critique. Les couples sont mis à la terre afin d'éliminer les influences électrostatiques. Des résistances de 500 ohms protègent les galvanomètres, au cas où un fil de couple serait porté accidentellement à un potentiel élevé.

L'enregistreur Saladin-Le Chatelier est remarquablement sensible, mais présente pour les expériences courantes de nombreux inconvénients. Pour chaque essai, des tâtonnements sont nécessaires pour mettre au point le montage électrique. Il est indispensable d'étalonner les indications des galvanomètres. D'autre part, l'enregistrement photographique est inconmode. L'impossibilité de suivre à l'œil le déplacement du spot entraîne l'obligation de mener toujours l'essai jusqu'au bout. Si le spot est sorti du champ de la plaque en cours d'essai, toute mesure d'aire devient impossible. D'autre part, il est difficile d'arrêter la montée de température au moment voulu, pour effectuer des « trempes ».

b) *Le potentiomètre X.Y.*

Cet appareil enregistre directement les forces électromotrices des thermocouples. De simples mesures linéaires donnent les températures à $\pm 10^\circ$ près environ. Les directions X et Y ont respectivement des sensibilités de 1 et 10 mV pour toute l'échelle. Des diviseurs

de tension permettent éventuellement de faire varier facilement et dans des rapports connus les sensibilités.

La variation de résistance des fils de platine a beaucoup moins d'importance.

Toutefois, la sensibilité « X » de 1 mV est insuffisante dans les expériences mettant en jeu de faibles effets thermiques, en particulier lorsqu'il est nécessaire, faute de produit ou pour augmenter la symétrie du système, de diluer la substance étudiée dans de la magnésie. A ce point de vue, l'enregistreur Saladin-Le Chatelier paraît seul utilisable pour appliquer la méthode d'analyse thermique quantitative préconisée par Sabatier (24).

B) *Discussion des résultats.* L'analyse thermique différentielle telle que nous l'avons utilisée ne donne quantitativement que le domaine de température des réactions étudiées. La connaissance de l'énergie correspondant à chaque « pic » nécessite des perfectionnements importants, par exemple un étalonnage préalable dans des conditions rigoureusement identiques à l'aide de substances donnant lieu à des réactions de thermicité connue, ou l'emploi de l'analyse enthalpique mise au point par Charles Eyraud (25), (26). Il n'est pas exclu que cette dernière technique puisse être adaptée de façon à être utilisable jusqu'à des températures de 1 000 à 1 400° C, grâce à des modifications minimales d'appareillage. En effet, à très haute température, les échanges par rayonnement interviennent de façon de plus en plus prépondérante. Il en résulte une homogénéisation notable de la température du four, donc une meilleure symétrie axiale du système, condition favorable aux essais d'analyse enthalpique.

L'analyse thermique, telle que nous l'avons utilisée, reste d'autre part muette sur la nature des phénomènes thermiques observés. Il est possible de déceler sur un enregistrement une transformation connue ayant lieu à une température déterminée. Mais l'interprétation d'une nouvelle réaction est tout à fait aléatoire. Pour pallier cet inconvénient, nous avons eu recours à deux sortes de techniques :

a) l'analyse thermogravimétrique en montée linéaire de température donne de précieux renseignements sur les réactions accompagnées d'un dégagement gazeux, ou plus généralement d'une variation quelconque de poids.

b) les réactions étudiées étant généralement lentes, il est plausible d'admettre que le système subit une trempe plus ou moins complète par un arrêt brusque du chauffage du four. Il est alors possible de soumettre l'échantillon à l'examen chimique, microscopique ou radiocristallographique.

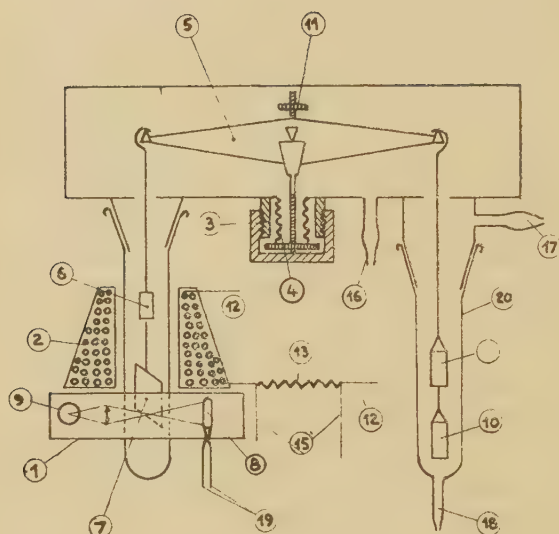
II. LA THERMOGRAVIMETRIE

La réaction du carbonate de baryum sur l'oxyde de titane dégageant du gaz carbonique, l'emploi de la thermogravimétrie s'est révélé efficace, d'une part en utilisant des montées linéaires de température, pour déceler des zones de réactivité importante, d'autre part pour étudier la vitesse des réactions isothermes à différentes températures.

A) *Appareil* : Nous avons adopté la thermobalance électronique Fyraud à équilibrage magnétique (figures 2 et 3), décrite par Goton (22). Elle présente en effet l'avantage notable de l'enregistrement automatique des pertes de poids, ce qui permet d'étudier des réactions lentes, la durée des essais pouvant être portée sans inconvénient à 8 ou 10 jours, et même plus. L'adaptation nécessaire concerne essentiellement la mesure des températures et la mise en œuvre d'un four convenable.

1°) *Mesure des températures*. Lors des premiers essais effectués par Goton (22) sur la balance électronique, un thermocouple platine-platine rhodié portant la nacelle était employé pour la mesure des températures. La soudure chaude se trouvant dans l'enceinte réactionnelle permettait de connaître exactement la température du produit. Des fils de suspension de galvanomètre reliaient les fils du couple à une sortie étanche sans influer notablement sur l'équilibre du fléau. Les fils de couples étaient isolés à l'aide de perles d'alumine frittée. Nous avons montré, à l'aide d'expériences témoins avec une nacelle de quartz vide, que l'alumine des perles était très poreuse et pouvait adsorber plusieurs milligrammes de vapeur d'eau, d'où résultait une erreur importante sur la mesure des pertes de poids. C'est pourquoi nous avons remplacé les fils d'alumine par des tubes capillaires en quartz transparent ayant une surface négligeable. Aucune perte de poids n'est alors décelable lors de la chauffe d'une nacelle vide. A ce détail près, la méthode de mesure des températures est identique à celle indiquée par Goton (27).

Les éléments du couple sont des fils de 3/10 de diamètre, en platine et platine rhodié à 13 % rhodium, l'effet thermoélectrique de ce couple de métaux étant plus important qu'avec un alliage à 10 % rhodium. Le potentiomètre est un ancien modèle Leeds Northrup muni d'un galvanomètre de sensibilité 10¹ A/mm., permettant de mesurer la force électromotrice à 0,01 mV près. Ayant des doutes quant à la validité des tables de force électromotrice données par la littérature, ou plus exactement sur l'exactitude de la te-



a) Schéma de principe :

- 1) Boîte à lumière
- 2) Bobine
- 3) Rampe hélicoïdale
- 4) Paroi plissée métallique
- 5) Fléau
- 6) Noyau de fer sans hystérésis
- 7) Volet
- 8) Cellule photoélectrique
- 9) Source lumineuse
- 10) Echantillon
- 11) Masselotte
- 12) 19) Vers l'amplificateur
- 13) Chute ohmique
- 14) Tare
- 15) Vers l'enregistreur
- 16) 17) 18) Prises de vide
- 20) Tube de quartz

b) Réalisation pratique :

- 1) Coffre à vide
- 2) Commande de manipulation
- 2) Commande manipulation poids
- 3) Commande relevage du fléau
- 4) Base
- 5) Socle réglable
- 6) Socle fixe
- 7) Fléau
- 8) Ajustage du système de compensation
- 9) Ajustage d'analyse
- 10) Rodage vide
- 11) Colonne
- 12) Valve de fuite réglable
- 13) Bobine
- 14) Boîte à lumière
- 15) Prise de vide
- 16) Hublot

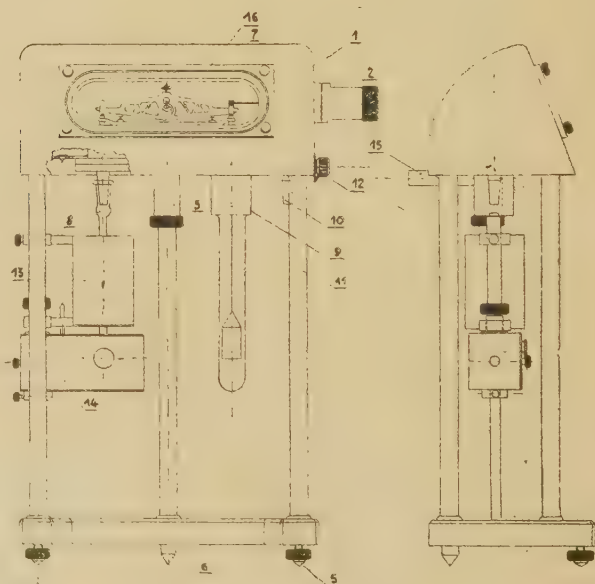


Fig. 2. — Balance électronique à équilibrage magnétique

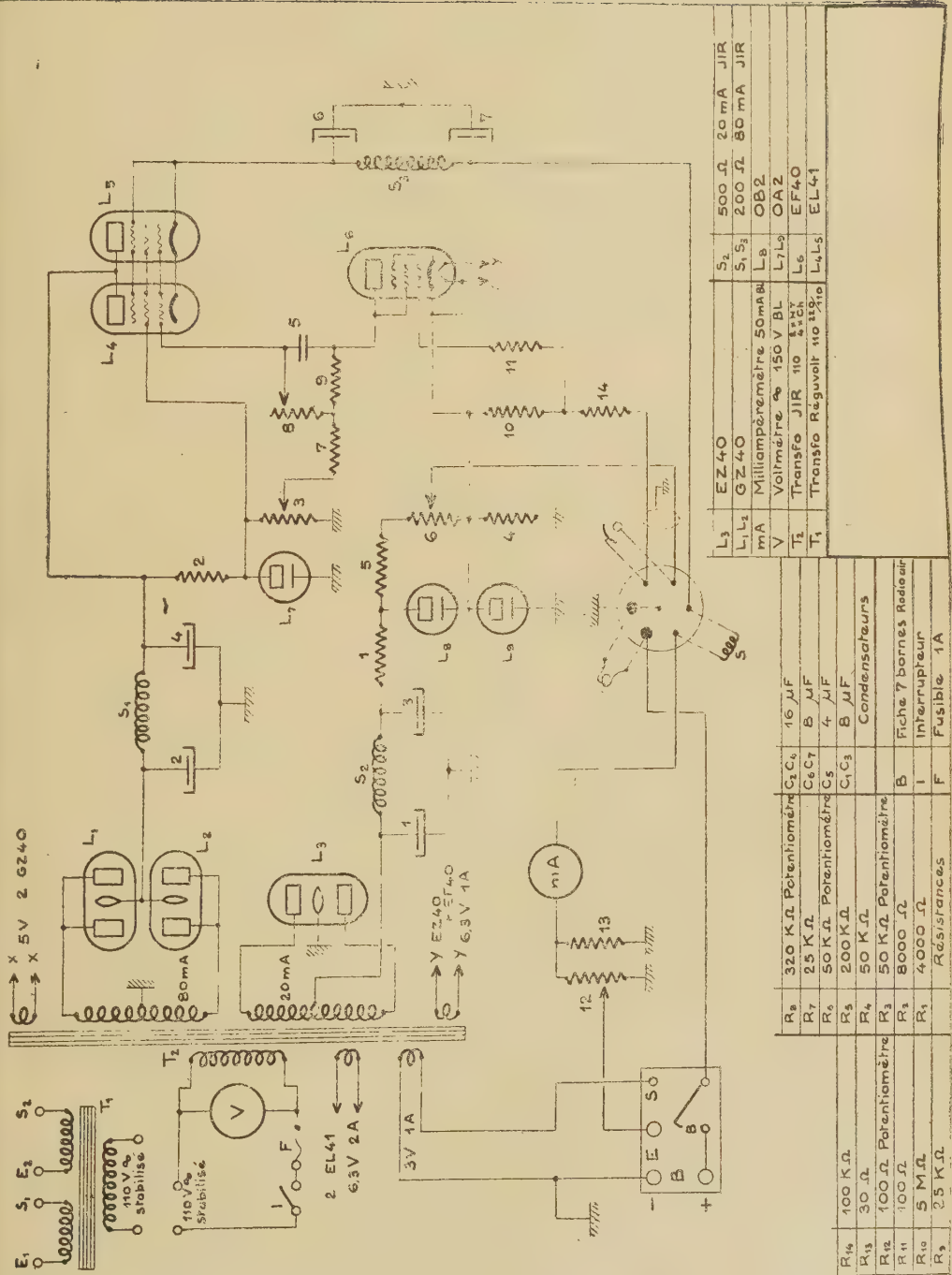


Fig. 3. — Schéma de câblage de l'amplificateur

neur en rhodium de notre alliage, nous avons effectué un étalonnage complet du couple. Les repères thermométriques choisis sont le point de fusion de l'or, de l'antimoine et du chlorure de sodium, ce dernier étant préféré au point de fusion de l'argent. En effet, même en recouvrant l'argent d'une couche de graphite, il est difficile d'empêcher une absorption notable de l'oxygène de l'air par l'argent fondu (28), ce qui abaisse le point de solidification de plusieurs degrés. Le point de fusion de l'or a été repéré par la méthode du fil d'or soudé à l'extrémité du thermocouple (29). Les points de solidification de l'antimoine et du chlorure de sodium ont été déterminés par analyse thermique simple, en traçant la courbe de refroidissement d'un creuset contenant l'une des substances et porté préalablement à 1 000° au four électrique.

Une table des forces électromotrices a été dressée grâce à l'emploi d'une formule d'interpolation parabolique. Si e est la force électromotrice, T la température centigrade, et a , b , c , trois coefficients caractéristiques du couple :

$$e = a + bT + cT^2 \quad (1)$$

Des trois expériences précédentes, il est facile de déduire a , b , c .

La relation (1) permet de calculer la valeur de e pour T variant de 600 à 1 100° C., de deux en deux degrés. L'emploi de ce tableau et du potentiomètre Leeds Northrup limite l'indétermination sur les mesures de température à $\pm 2^\circ$ C.

Ce thermocouple a été utilisé pour toutes les expériences de thermogravimétrie. A des températures inférieures à 1050°, le rhodium ne s'évapore pratiquement pas et la force électromotrice est très constante dans le temps. Pour déceler un vieillissement éventuel, le point de solidification du chlorure de sodium a été mesuré de nouveau, au bout de deux ans. Nous avons trouvé 801°.

2°) *Régulation de la température* (figure 4). Nous avons adopté un four Chevenard pouvant monter à 1 050° à raison de 10 degrés/minute. Cependant le système de régulation à canne pyrométrique a été remplacé par un régulateur à programme de la Pyrométrie Industrielle muni d'un thermocouple platine-platine rhodié à 13 % rhodium. La soudure chaude du thermocouple est placée très près des résistances chauffantes. Les matériaux réfractaires interposés entre ce couple et la nacelle jouent le rôle de volant thermique et réduisent notablement l'amplitude des fluctuations de température dues à la régulation. La soudure froide du couple de régulation est maintenue constamment dans la glace. Un vase Dewar réfrigéré ex-

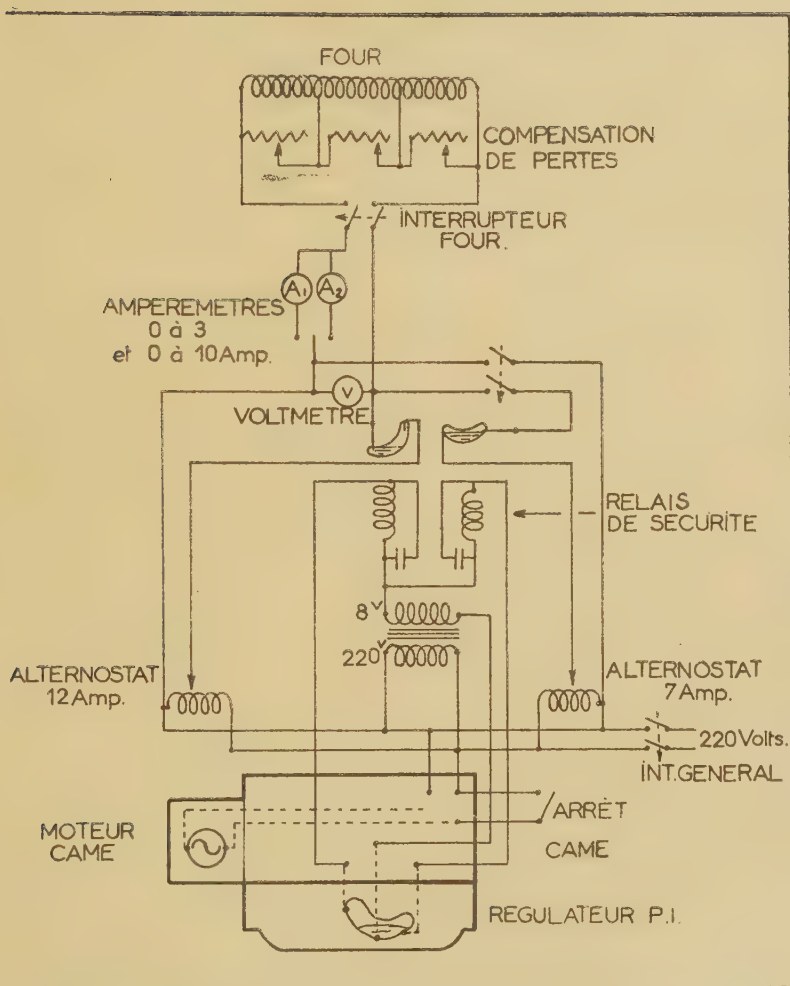


Fig. 4. — Régulation thermique. Schéma électrique

térieurement à l'aide d'un serpentín permet de maintenir la soudure froide à 0° pendant 20 heures sans intervenir.

Afin de réduire encore les fluctuations de température, nous avons adopté un système de régulation par « tout ou peu ». L'utilisation de deux alternostats, et l'interposition de deux relais supplémentaires entre le régulateur et le four, réduit au minimum les risques de détérioration du circuit électrique (figure 4).

De plus, le four comprend trois enroulements distincts, et un système de rhéostats permet de dissiper plus d'énergie aux extrémités qu'au centre, de façon à compenser autant que possible les pertes thermiques.

L'interposition d'un tube de quartz fermé à une extrémité entre le four et la nacelle, et d'amianté entre le quartz et le four, élimine pratiquement les courants de convection.

Ce système permet d'obtenir une régulation à ± 3 degrés près environ, et ceci pour une durée pratiquement illimitée. Il suffit de changer la glace du vase Dewar tous les jours.

B) *Précision des mesures pondérales.* Deux erreurs principales semblent limiter la précision des mesures :

1) L'indétermination sur la constante d'étalonnage de la balance. Si Δp désigne la perte de poids mesurée à la balance Eyraud et x la tension enregistrée.

$$\Delta p = k (x^2 - x_0^2) \quad (?)$$

Pour déterminer k , il suffit, avant chaque expérience, d'ajouter un poids connu sur le fléau de droite et de mesurer les tensions x_0 et x avant et après cette opération. Malheureusement k est fonction de Δp . Si Δp varie de 10 à 50 mg., k n'est constant qu'à 1 % près dans les meilleures conditions, cette variation étant due à ce que la relation (2) n'est, par la construction même de la balance, qu'une relation approchée. Cette erreur a été réduite autant que possible en travaillant systématiquement avec des pertes de poids de 40 à 50 mg. et mesurant k à l'aide d'un poids marqué de 50 mg., lui-même étalonné au centième de milligramme près. Si une précision plus grande était nécessaire, il faudrait tracer une courbe d'étalonnage expérimentale.

2) La poussée d'Archimède. Les essais ont été la plupart du temps effectués dans l'air, pour des raisons exposées plus loin. La variation de poussée d'Archimède entre 20" et 1 000" est loin d'être négligeable. Nous n'en avons pas tenu compte pour les essais en mon-

tée linéaire de température, destinés à accompagner des expériences assez approximatives d'analyse thermique différentielle. Pour les réactions isothermes, nous opérons de la façon suivante : ayant préchauffé le four à la température désirée, nous l'aménons brusquement autour de l'échantillon. L'index du potentiomètre enregistreur indique un gain de poids dû à la variation de poussée d'Archimède. Pour calculer les pertes de poids à l'aide de la relation (2), nous adoptons comme x_0 la nouvelle position de l'index.

Moyennant ces précautions, nous estimons correcte dans nos conditions la mesure d'une perte de poids de 50 mg à 1 mg. près. Toutefois, l'emploi de la même balance munie d'un manipulateur de poids permet d'atteindre, sous vide, une précision meilleure que celle dont nous nous sommes contentés.

III. LA DIFFRACTION DES RAYONS X

Nous avons déterminé la structure de nombreux composés cristallisés rencontrés au cours de cette étude, soit comme réactifs, soit comme composés intermédiaires, soit comme produits de réaction, soit encore comme composés de comparaison. Deux techniques principales ont été mises en œuvre :

A) *La méthode des poudres de Debye-Scherrer.* Les échantillons sont finement broyés au mortier de corindon, puis montés sur des aiguilles de verre enduites de vaseline. Cette méthode a été préférée à celle dite de la plaquette, où le produit est comprimé dans l'ouverture d'une lamelle de cuivre. La plupart des échantillons contenant du baryum étant très absorbants, l'intensité des rayons X recueillis par transmission est trop faible.

La raie $K\alpha$ du cuivre a été utilisée systématiquement. Cette radiation est peu favorable à l'étude de composés contenant du baryum. Mais la majorité des diagrammes recueillis dans la littérature ont été obtenus à l'aide de cette radiation, et les nôtres ont pu être dépouillés plus aisément.

Un diagramme de diffraction X étant enregistré sur film photographique, de simples mesures linéaires au double décimètre permettent généralement, connaissant les caractéristiques de la chambre, de calculer les distances interréticulaires correspondant à chaque raie de diffraction et d'identifier les phases présentes.

B) *L'emploi du diffractomètre à compteur Geiger-Müller* a été nécessaire pour la détermination précise de la maille de quelques échantillons, et dans certains cas, pour l'étude de l'intensité et de la largeur des raies.

Les échantillons se présentant sous forme de poudre sont tassés dans la cavité cylindrique d'un support métallique. La surface du produit est rendue aussi plane que possible. Certaines céramiques, obtenues par frittage à haute température, peuvent être utilisées telles que, après polissage au papier émeri.

Les rayons X, issus d'un tube à anticathode de cuivre, sont réfléchis par la surface cristalline. Un compteur Geiger-Müller monté sur un goniomètre au centième de degré permet d'étudier la répartition angulaire de l'énergie diffusée. La nature du support métallique est choisie de sorte que les raies de réflexion du métal ne perturbent pas le spectre étudié. Les distances interréticulaires se déduisent facilement des mesures goniométriques.

L'inconvénient principal du procédé est de nécessiter au moins un gramme de produit, alors que quelques milligrammes suffisent pour l'application de la technique Debye-Scherrer.

C) *Dépouillement des résultats* : Il est généralement possible de déduire de chaque diagramme le nombre et la nature des phases cristallisées présentes. L'intensité des raies permet d'évaluer grossièrement les proportions relatives des différentes phase. Toutefois, les phases amorphes ou mal cristallisées ne peuvent être caractérisées. Ce phénomène peut conduire souvent à des conclusions hâtives quant à l'absence de telle ou telle phase. Comme le note A.J.E. Welch (2), seuls les résultats positifs donnés par la technique des rayons X peuvent être considérés comme sûrs.

Du diagramme de diffraction X de tel ou tel composé, il est possible, en principe, de déduire la structure et les dimensions de la maille. Nous n'avons effectué ce travail que pour les mailles cubiques et tétraogonales dont la littérature donnait les dimensions avec assez de précision, ce qui est le cas pour la famille des perovskites (14). Dans ces conditions, partant des valeurs supposées de $a = b$ et c , il est facile de calculer les indices de Miller correspondant à chaque raie. Pour les mailles cubiques, chaque distance interréticulaire donne une valeur de $a = b = c$ dont on peut calculer une moyenne arithmétique. Pour les mailles tétraogonales, chaque raie conduit à une relation entre $a = b$ et c . La résolution du système de n équations à 2 inconnues ainsi obtenu, par la méthode des moindres carrés (30),

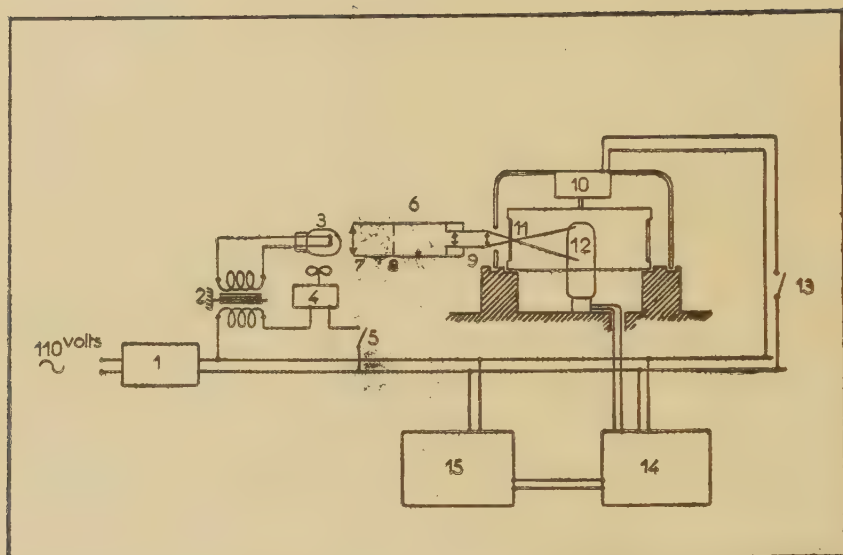
donne les valeurs les plus probables de $a = b$ et c . Cette méthode analytique présente l'avantage de tenir compte de toutes les informations données par les diagrammes, donc de compenser les erreurs accidentelles dues aux indéterminations des mesures linéaires ou gonio-métriques.

Nous avons été amenés à utiliser les rayons X pour déterminer la grosseur des cristallites d'une phase (voir Deuxième partie, chapitre II, § G). Ayant observé que le diagramme de Debye-Scherrer, obtenu par la méthode de l'aiguille, sans broyage de la poudre et sans rotation de l'échantillon donnait des raies non ponctuées, nous avons eu recours au diffractomètre pour mesurer la largeur d'une raie particulièrement caractéristique. L'application de la relation de Scherrer (31) permet alors d'évaluer la dimension cherchée.

D) Mesures microdensitométriques (figures 5 et 6).—La caractérisation des phases cristallines à l'aide de la technique de Debye-Scherrer n'est pas toujours aisée. Lorsque le mélange étudié comprend plus de deux phases appartenant à des systèmes cristallins à symétrie peu élevée, la multiplication des raies risque de provoquer des confusions. Dans ce cas, l'emploi d'un microdensitomètre devient très utile.

Cette technique augmente la précision des mesures linéaires. La comparaison de deux diagrammes microdensitométriques est immédiate, lorsque les origines sont amenées en coïncidence. De plus, l'examen de la largeur et de l'intensité des raies apporte des renseignements utiles sur la proportion des différentes phases et leur état de cristallisation.

L'appareil utilisé a été construit au laboratoire (figure 5). Il comprend une lampe à filament rectiligne de 70 watts, alimentée sous une tension de 10 volts, stabilisée à l'aide d'un « régulateur ». Un objectif de lecteur de son projecte sur le film l'image réelle d'une fente uniformément éclairée. Le film est enroulé sur un cylindre de plexiglas de 76 mm. de diamètre, qui tourne uniformément à une vitesse de 1 tour en 30 minutes. Une cellule photoélectrique à gaz (3554) placée au centre du cylindre recueille la lumière transmise par le film. La partie électronique est identique à celle des balances Ugine-Eyraud (voir figure 3). Elle permet d'appliquer à la cellule une tension variable. Le courant résultant de l'effet photoélectrique est amplifié, le coefficient d'amplification étant variable à volonté. Un potentiomètre enregistreur Brown enregistre une différence de potentiel $V = RI$, proportionnelle à ce courant (I).



- 1) Régulateur de tension 250 watts
- 2) Transformateur 110-10 volts
- 3) Lampe à filament rectiligne 70 watts
- 4) Ventilateur
- 5) Interrupteur lumière
- 6) Lecteur de son
- 7) Condenseur
- 8) Fente

- 9) Objectif
- 10) Moteur synchrone Sapmi
- 11) Film
- 12) Cellule photoélectrique
- 13) Interrupteur moteur
- 14) Amplificateur (voir fig. 3)
- 15) Potentiomètre enregistreur Brown 0-50 mV

Fig. 5. — Schéma du microdensitomètre

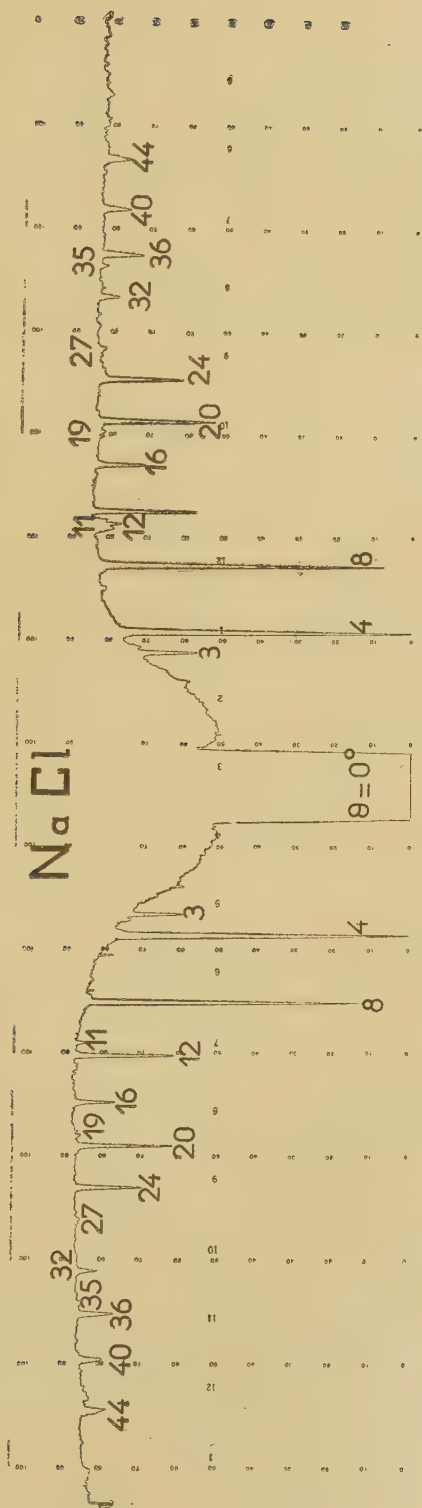


Fig. 6. — Diagramme de diffraction X du chlorure de sodium

Le déroulement du papier est proportionnel à celui du film. Un étalonnage à l'aide de titanate de strontium montre qu'une longueur de 1 cm. sur le diagramme obtenu correspond à 0,189 cm du film et, avec la chambre de 76 mm. de diamètre utilisée, à une variation de l'angle de Bragg de $0,7041^\circ$ pour la raie $K\alpha$ du Cuivre.

L'intensité relative des raies est respectée pour les films clairs. Cependant, la partie centrale des diagrammes de Debye-Scherrer est souvent très sombre. La réponse de l'appareil n'est alors plus linéaire et les premières raies apparaissent avec une intensité relative trop faible.

La figure 6 reproduit à titre d'exemple un diagramme de chlorure de sodium. Le film correspond à un temps de pose de 2 h. pour la raie $K\alpha$ du cuivre, avec une tension de 30 kV et une intensité de 7 mA. Les raies impaires, assez peu visibles sur le cliché, apparaissent nettement. Le dépouillement direct à partir du diagramme microdensitométrique permet de calculer une dimension de maille de $5,627 \text{ uX}$, soit $5,638 \text{ \AA}$, valeur en très bonne concordance avec celle indiquée par Guinier (5,639). La précision observée ici est en fait un peu illusoire. Dans le cas général, l'erreur de retrait du film introduit des écarts notables. Toutefois, ceux-ci sont parfaitement étrangers aux mesures microdensitométriques. Il est d'ailleurs possible d'en tenir compte, soit grâce à un étalonnage préalable dans des conditions rigoureusement identiques (comme ci-dessus pour le chlorure de sodium), soit par l'introduction d'un étalon interne.

Remarques :

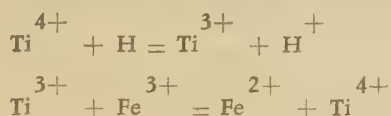
- (1) Les enregistrements microdensitométriques étant symétriques, nous n'en reproduirons par la suite que la moitié en précisant la valeur des angles de Bragg (figures 19, 24, 30, 36).
- (2) Afin d'éviter une détérioration prématurée de la cellule, le trou central des films Debye-Scherrer est obturé, et se traduit sur les enregistrements par une partie à grande densité optique, comme le montre la figure 6.

IV. DOSAGES

Dans quelques cas, afin de contrôler la formule chimique ou la pureté de tel ou tel composé, nous avons effectué des dosages de baryum, strontium et titane. Suivant les besoins, les méthodes suivantes ont été employées :

A) *Dosages gravimétriques* : Le dosage du baryum est basé sur la précipitation du sulfate de baryum par l'acide sulfurique dilué. Cette méthode a été estimée suffisamment au point pour ne pas nécessiter de contrôle. Nous avons appliqué le mode opératoire indiqué par Treadwell (32), les poids de sulfate de baryum étant toujours supérieurs ou égaux à 50 mg.

B) *Dosages volumétriques* : Le titane a été dosé volumétriquement en mettant à profit les réactions d'oxydoréduction suivantes :



Cette méthode présente l'avantage de n'être pas gênée par les ions non oxydables, en l'occurrence par le baryum.

Le titane tétravalent est d'abord réduit par le zinc en milieu acide, sous atmosphère de gaz carbonique. La réaction est lente et 5 à 6 heures sont nécessaires pour obtenir une réduction totale. De plus, il faut filtrer, sous gaz carbonique, le zinc n'ayant pas réagi (33). La réoxydation de Ti^{3+} en Ti^{4+} est assurée, toujours en atmosphère de gaz carbonique, par une solution de chlorure ferrique préalablement dosée par pesée de l'oxyde de fer. Le sulfocyanure d'ammonium a été employé comme indicateur de virage.

Pour vérifier la validité de la méthode, deux dosages d'une solution contenant des ions Ti^{4+} ont été effectués, l'un par pesée de l'oxyde TiO_2 , l'autre par volumétrie. Les résultats concordent à 2 % près environ.

Toutefois, la méthode employée est peu commode ; celle de Rahm (34), dont nous avons eu connaissance plus tard, est plus rapide et assure une précision de l'ordre de 0,1 %.

C) *Dosages colorimétriques*. — Pour doser quelques milligrammes de titane, la méthode ci-dessus est inutilisable, et nous avons eu recours à la colorimétrie, l'ion Ti^{4+} étant oxydé par l'eau oxygénée en acide pertitanique (35).

Une solution étalon a été préparée par dissolution de l'oxyde TiO_2 dans un mélange d'acide sulfurique et de sulfate d'ammonium. Cette méthode s'est révélée préférable aux dissolutions dans le sulfate acide de sodium ou l'acide fluorhydrique, souvent plus ou moins incomplètes si certaines conditions ne sont pas réalisées. Des dilutions permettent l'obtention de solutions à concentration convenable.

Nous avons employé un colorimètre à cellule, avec un filtre donnant une longueur d'onde de 420 millimicrons. Le mode opératoire suivant a été adopté: dans un ballon jaugé de 50 cm³ sont mélangés 25 cm³ de solution à doser, 5,5 cm³ d'acide sulfurique 18 N., 5 cm³ d'eau oxygénée à 10 volumes, et de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. La densité optique est mesurée au colorimètre en employant l'eau distillée comme étalon.

Pour connaître la précision du dosage, nous avons préparé spécialement une solution témoin obtenue également par dissolution d'oxyde de titane. La courbe d'étalonnage donne une valeur de la concentration correcte à 3 % près. Il paraît illusoire d'espérer une précision supérieure avec l'appareil mis en œuvre. Elle est cependant suffisante pour nos dosages.

D) Dosages par spectrophotométrie de flamme. — La vérification de la pureté d'un échantillon de withérite naturelle a nécessité le dosage de quelques pourcents de carbonate de strontium dans du carbonate de baryum. Seuls les spectres de flamme semblaient devoir donner des résultats valables à condition d'opérer avec une longueur d'onde de 675 millimicrons.

Des solutions étalon contenant des proportions convenables de strontium et baryum sont préparées par dissolution dans l'eau des chlorures correspondants. La flamme est réalisée à l'aide d'un chalumeau oxyacétylénique. La solution est aspirée dans la flamme par un système de trompe à gaz.

En traçant la courbe des intensités lumineuses en fonction du rapport Sr/Ba, il est possible de déterminer avec une incertitude de l'ordre de 5 à 10 % la concentration en strontium de la solution obtenue en dissolvant les carbonates dans de l'acide chlorhydrique dilué.

V. TECHNIQUES ANNEXES

A) Frittage.

Il nous a paru intéressant, en particulier pour l'étude des propriétés physiques des titanates, de pouvoir disposer d'échantillons polycristallins ayant des propriétés mécaniques acceptables, et susceptibles éventuellement d'être façonnés.

La technique préconisée par L. Eyraud (8) pour l'obtention de

céramiques ferroélectriques a été mise à profit pour résoudre ce problème.

Les poudres sont finement pulvérisées, puis malaxées avec du collodion, éventuellement dilué dans un mélange d'éther et d'alcool. Le mélange est mis à l'étuve, puis à nouveau pulvérisé et tamisé.

Un matriçage à une pression de quelques centaines de kg/cm^2 permet d'obtenir des pastilles ayant une forme convenable.

Le frittage est réalisé en chauffant pendant une heure les pastilles sur un support de platine à des températures de l'ordre de 1 300 à 1 400° C. Nous avons utilisé pour cette opération un four à moufle O.S.I. qui nous a, par ailleurs, servi pour de nombreux autres essais de chauffe. Le four à moufle a des dimensions intérieures relativement importantes. Il est alimenté en courant triphasé, les éléments chauffants étant des baguettes en carbure de silicium. La puissance électrique admise est réglée à l'aide d'un système type alternostat auquel s'ajoute un commutateur étoile-triangle. La régulation est assurée par un thermocouple platine-platine rhodié commandant un régulateur à programme Chauvin-Arnoux, agissant lui-même sur un contacteur triphasé. En jouant sur la forme de la came et sur sa vitesse de rotation, il est possible de réaliser n'importe quel programme de chauffe, pourvu qu'il soit suffisamment lent. Les oscillations thermiques sont de l'ordre de 20° C. L'échelle de température a été vérifiée au point de fusion de l'or et s'est révélée exacte à 10° près environ.

Afin de rendre la commande du four tout à fait automatique, une minuterie peut interrompre, soit l'alimentation générale, soit la rotation de la came, au bout d'un temps déterminé variant entre une demi-heure et 12 heures.

B) Mesure des conductibilités électriques. — Afin de relier les températures de Tammann des produits à certaines propriétés électriques, nous avons dû mesurer la résistance de différents échantillons cristallins. La technique utilisée est l'application de la méthode de Kohlrausch à la mesure des conductibilités ioniques à haute température. Les effets de polarisation sont évités en employant le courant alternatif.

L'appareil est inspiré du montage décrit par Foex (36). Il comprend :

a) Un four. — Nous avons utilisé le four déjà employé pour les mesures thermogravimétriques. Afin d'éviter les courants induits,

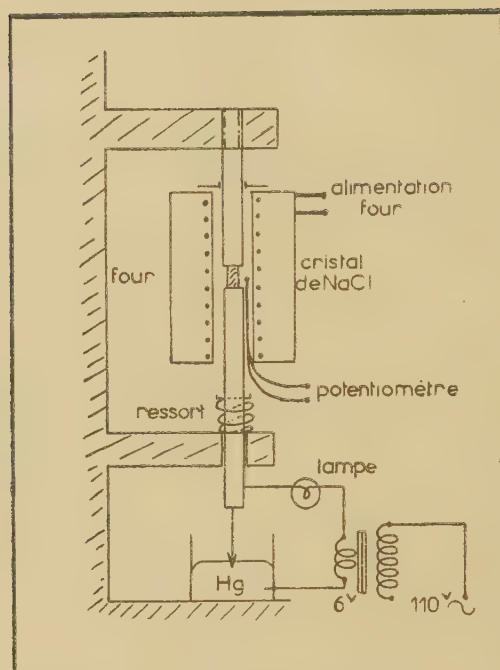


Fig. 7. — Mesure du point de fusion du chlorure de sodium

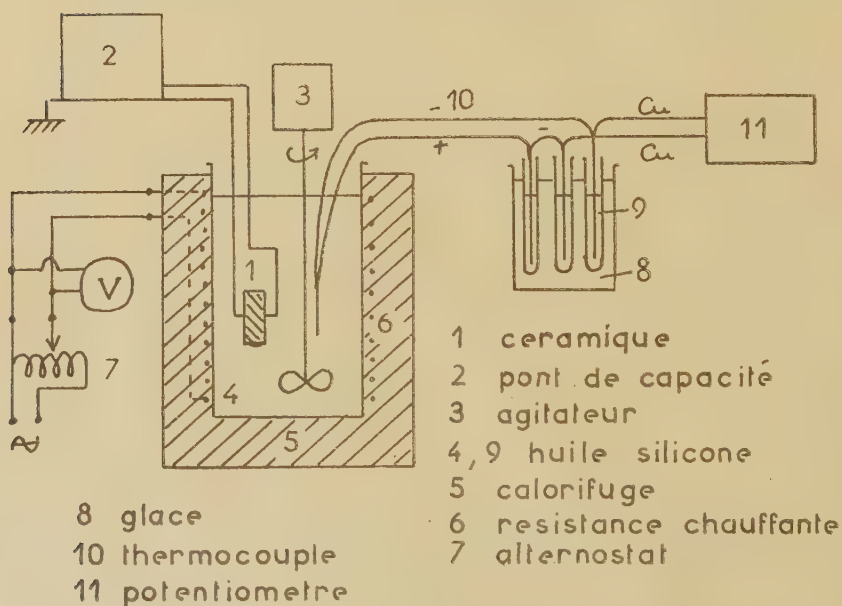


Fig. 8. — Mesure des constantes diélectriques

le chauffage a été assuré à l'aide d'une batterie d'accumulateurs munie de rhéostats appropriés et donnant une tension continue de 110 volts maximum.

b) Un porte-échantillon. — L'échantillon est placé entre deux pistons en alliage réfractaire aux deux extrémités desquels sont serties deux petites plaques de platine. Un ressort poussoir permet d'obtenir des contacts corrects.

c) Mesure de la température. — La soudure chaude du thermocouple précédemment décrit est placée à quelques millimètres de l'échantillon. La validité des mesures de température a été vérifiée en interposant entre les deux extrémités des pistons un petit bloc de chlorure de sodium fondu. Le déplacement du piston inférieur commande un contact à mercure interposé sur un circuit électrique alimentant une petite lampe. Lorsque la lampe s'éteint, le point de fusion est atteint (figure 7). La valeur trouvée pour le chlorure de sodium est effectivement égale à 801° .

La méthode semble généralisable à la détermination des points de fusion d'un grand nombre de substances solides. Elle est relativement précise. De plus, on mesure plutôt une température de fusion commençante qu'une température moyenne de fusion.

d) La mesure de la résistance est assurée à l'aide d'un pont Leeds-Northrup 0-100 mégohms. Il est alimenté par un générateur B.F. L'indicateur de zéro est un millivoltmètre électronique.

Interprétation des résultats. — D'après la loi de Rasch-Hinrichsen (36), la résistivité r d'un matériau isolant ne subissant pas de transformation obéit à la relation : $r = A. \exp (B/T)$ (voir 3^e partie). Le graphique donnant les variations de $\log r$ en fonction de $1/T$ doit être une droite. Tout point anguleux indique un changement de propriété de l'échantillon.

C) Mesure des constantes diélectriques (figure 8).

Pour vérifier les propriétés de ferroélectricité du métatitanate de baryum, nous avons été amenés à mesurer sa constante diélectrique. Le montage est identique à celui que décrit L. Eyraud (8). Il comprend :

1) Un système de chauffage. — Un bain d'huile silicone chauffé électriquement est brassé à l'aide d'un agitateur rotatif. La tension d'alimentation est commandée à l'aide d'un alternostat.

2) Une simple pince en bois munie des contacts électriques et isolements nécessaires supporte les échantillons. La pression d'un

ressort assure un contact satisfaisant des électrodes. La métallisation de la céramique est obtenue à l'aide d'un vernis à l'argent.

3) Mesure de la température. — Nous employons un couple chromel-constantan. La réponse thermoélectrique du couple a été déterminée graphiquement aux points de fusion du mercure, de l'eau, aux points d'ébullition de l'azote, de l'eau, du soufre, et à la température de sublimation de la carboglace. Grâce à cette courbe, les températures sont mesurées à $\pm 0,5^\circ \text{C}$ près.

4) Mesure des capacités au point d'impédance. — Deux aides sont nécessaires : l'un suit la variation de la capacité et des pertes diélectriques, l'autre mesure la température.

5) Dépouillement des résultats. La constante diélectrique ϵ du matériau se déduit de la capacité de la céramique en déterminant au palmer son épaisseur et son diamètre. On trace la courbe $\epsilon = \epsilon(T)$, T étant la température. Le maximum de la constante diélectrique indique à 1 ou 2 degrés près la position du point de Curie. Cette méthode paraît susceptible d'être appliquée avec succès à la détermination des points de transformation structuraux des solides ayant une constante diélectrique élevée.

D) Techniques infrarouges.

L'étude du spectre de vibration des cristaux peut être abordée dans certains cas par l'exploration de leur spectre de réflexion infrarouge. Le spectre de vibration du rutil, par exemple, est connu depuis Rubens (37). B. Dayal (38) à partir de constantes de force approximatives, a pu calculer les longueurs d'onde de résonance et l'accord de ses résultats avec l'expérience est excellent. Aussi avons-nous cherché à mettre en évidence des anomalies analogues dans le spectre de réflexion des titanates.

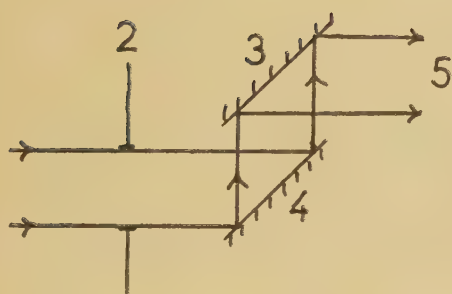
Nous disposons pour les essais d'un spectrophotomètre Beckman I.R.2. La cellule construite pour les essais est schématisée figure 9.

Le solide se présente sous forme d'une céramique frittée dont une face est polie à l'aide de papier émeri.

Le pinceau infrarouge arrive sur la céramique sous une incidence de l'ordre de 65° . Un miroir en laiton argenté est placé parallèlement au plan de la céramique. Le faisceau infrarouge, après avoir subi deux réflexions, ressort donc parallèlement à lui-même en n'ayant subi qu'une translation assez faible. Un diaphragme elliptique limite la section du pinceau incident.

En faisant varier la longueur d'onde, il est possible d'obtenir une courbe donnant qualitativement le pouvoir réflecteur de l'échantillon sous une incidence de 65° . Il est possible par ce moyen de déceler les régions de dispersion anormale et de localiser le maximum du pouvoir réflecteur (en relation avec une bande de transmission) et un minimum correspondant à l'effet Christiansen (39).

Toutefois, il va sans dire que la valeur quantitative du pouvoir réflecteur ne peut s'obtenir facilement à l'aide de l'appareil utilisé.



- 1 emission I.R.
- 2 diaphragme
- 3 miroir d'argent
- 4 ceramique
- 5 reception

Fig. 9. - Montage utilisé pour l'étude du spectre infrarouge de céramiques

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE PHYSICOCIMIQUE DE
LA SYNTHÈSE DU MÉTATITANATE DE BARYUM

I. — MATIERES PREMIERES ET ELABORATION DES MELANGES

Il est plausible de supposer que, lorsque deux solides réagissent l'un sur l'autre, le mécanisme et la vitesse des phénomènes physico chimiques susceptibles de se manifester à des températures plus ou moins élevées dépendent dans une large mesure des propriétés de chacun des réactifs. Aussi avons-nous cherché à les définir aussi exactement que possible.

A) Origine.

Le carbonate de baryum mis en œuvre provient des laboratoires Merck, qualité « pro analysi ». Il contient comme impureté principale 0,1 % de calcium.

L'oxyde de titane, vendu par la même maison, est un produit technique. L'impureté principale semble être de l'oxyde de fer. En effet, certains titanates, préparés avec ce produit, contiennent des grains colorés en mauve. L'analyse qualitative de ces produits révèle la présence de traces de fer. Nous avons montré (voir 4^e partie, chapitre I) que la présence de ces impuretés ne modifiait pas beaucoup les propriétés ferroélectriques du métatitanate de baryum.

B) Structure.

Le polymorphisme des carbonates alcalinoterreux a été étudié et discuté en détail par J.-J. Lander (40). Le carbonate de baryum est orthorhombique jusqu'à 810°, hexagonal entre 810 et 980°, cubique au-delà. Le carbonate de strontium est orthorhombique jusqu'à 910°, hexagonal au-delà. Les transformations structurales sont réversibles, et les diagrammes de diffraction X des phases hexagonales et cubiques ne peuvent être déterminés que par l'emploi d'une chambre chauffante.

Les propriétés de l'oxyde de titane, anatase et rutile, sont décrites en détail dans « Titanium » de J. Barksdale (41).

Les diagrammes obtenus par la méthode des poudres ont montré que l'oxyde de titane utilisé avait la structure anatase, et le carbonate de baryum la forme gamma.

L'analyse thermique différentielle nous a permis de vérifier que le carbonate de baryum subit une transformation de la forme gamma en forme bêta à 810° et de la forme bêta en forme alpha à 980°. La figure 10 reproduit des enregistrements d'analyse thermique différentielle obtenus avec une vitesse de chauffe de 10 degrés par minute pour de la withérite naturelle contenant 3 % Sr (courbe 1) et pour

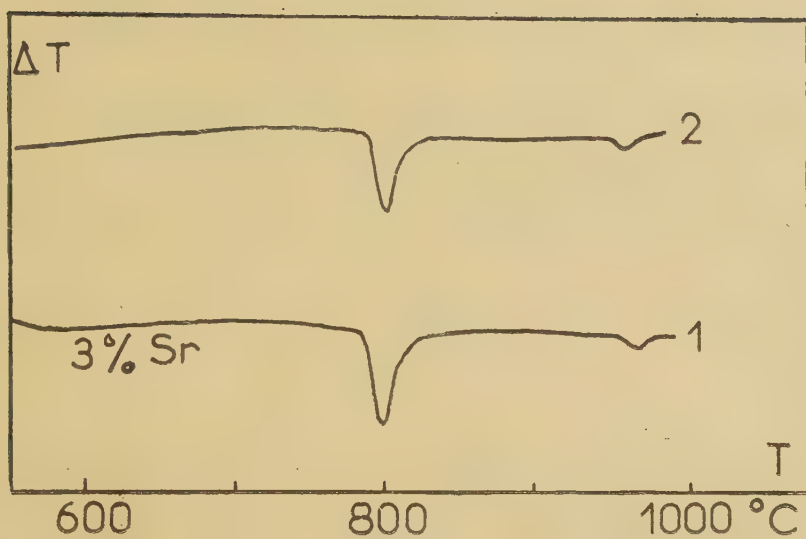


Fig. 10. — Points de transformation structuraux du carbonate de baryum

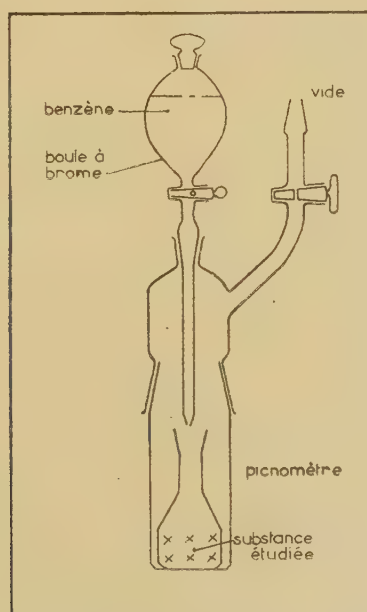


Fig. 11. — Mesure de la densité de solides divisés

le produit Merck cité ci-dessus (courbe 2). Lander (40) note à ce sujet que la présence de 2 moles % de calcium abaisse les points de transformation de 20 degrés. Le strontium semble avoir beaucoup moins d'influence, puisque 3 moles % de strontium ne déplacent les points de transformation que de 5 degrés environ. Il est plausible d'attribuer cette diminution de l'effet perturbateur à la plus grande similitude des rayons ioniques et des poids atomiques du strontium et du baryum. D'après Pauling (42) :

$$r_{\text{Ba}^{++}} = 1,35 \text{ \AA}$$

$$r_{\text{Sr}^{++}} = 1,13 \text{ \AA}$$

C) Densités.

Nous avons opéré avec un picnomètre à débordement, et employé comme liquide le benzène. Afin d'éliminer complètement les gaz occlus dans la poudre, nous avons adopté un système permettant de remplir le picnomètre sous un vide de 1 mm de mercure environ (figure 11).

Deux pesées sont nécessaires pour chaque détermination :

- picnomètre + prise de quelques grammes de produit.
- picnomètre + prise + benzène.

Avant chaque pesée, le picnomètre est maintenu quelques minutes à 25° C.

La valeur de la densité du benzène, mesurée à titre de vérification, $d_4^{25} = 0,872$, est conforme aux tables.

Nous avons trouvé pour l'anatase $d = 3,82$, ce qui concorde bien avec la valeur de 3,84 indiquée par Hodgman (43).

Pour le carbonate de baryum gamma, la valeur trouvée $d = 4,34$ est un peu plus faible ($d = 4,43$ d'après le même auteur), mais en bon accord avec les données radiocristallographiques de Lander (40). La valeur de 76,0 Å³ indiquée pour le volume moléculaire correspond en effet à une densité :

$$d = \frac{197,37}{6,02 \cdot 10^{23} \times 76,0 \cdot 10^{-24}} = 4,31$$

D) Granulométrie.

Comme l'a montré R. Courtial (44), la déshydratation de certains solides est grandement influencée par la taille des grains. A plus forte raison doit-on chercher à mesurer cette grandeur avec précision lors d'une réaction entre deux solides. Le carbonate de baryum et l'oxyde de titane pouvant être portés sans détérioration à des températures

élevées, le microscope électronique s'est révélé efficace pour résoudre partiellement ce problème.

Les clichés ci-contre (figure 12) reproduisent l'aspect de grains de carbonate de baryum à un grossissement de 750. Ils apparaissent sous forme d'aiguilles d'environ 10 microns de longueur. L'oxyde de titane est beaucoup plus divisé. Un grossissement de 15 000 est nécessaire pour observer des particules sensiblement sphériques de 0,1 micron de diamètre.

Afin de définir une taille moyenne des particules, nous avons cherché à employer des techniques évitant le recours aux méthodes statistiques.

La vitesse moyenne V de sédimentation de sphères de rayon r et de densité D dans un liquide de viscosité η et de densité d est donnée par la relation de Stokes (45).

$$V = (2/9) (g/\eta) (D - d) r^2 \text{ où } g = \text{accélération de la pesanteur.}$$

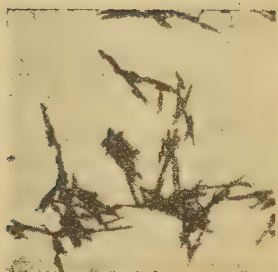
Cette relation ne s'applique pas à la sédimentation des grains de carbonate. Les aiguilles s'orientent dans le sens du déplacement et migrent plus vite que la sphère équivalente. Il intervient donc un facteur de forme non négligeable. De plus, dès que les grains ont une taille inférieure à 5 microns environ, ils s'agglomèrent et la mesure est complètement faussée.

La mesure de la surface spécifique par adsorption d'azote (46) donne des résultats à peine meilleurs. Des grains fins de carbonate, séparés par élutriation, et dont le microscope électronique permet d'évaluer la taille à 1 micron environ, ont une surface de 5,7 m² par gramme. Le diamètre de sphères homogènes de même surface est de 0,25 micron. Il faut en conclure que les grains de carbonate présentent, sinon une porosité, du moins une rugosité superficielle qui rend toute mesure granulométrique précise illusoire.

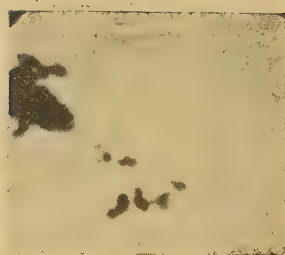
Nous nous sommes donc contentés du simple examen au microscope électronique, en prenant les précautions requises pour un échantillonnage correct.

E) Mise en contact des réactifs.

Lors de réactions en phase gazeuse, les individualités réagissantes n'ont aucune difficulté à se rencontrer. Plus exactement, le libre parcours moyen des molécules est si grand que l'interdiffusion de deux gaz de densités voisines exige un temps très court. En phase liquide, le problème est légèrement plus compliqué, deux liquides n'étant généralement pas miscibles en toutes proportions. Toutefois, le recours à des solvants adéquats, joint à l'agitation mécanique, permet de résoudre facilement ce problème. Les courants de convection qui inter-



a) Carbonate de baryum gamma
(x 750)

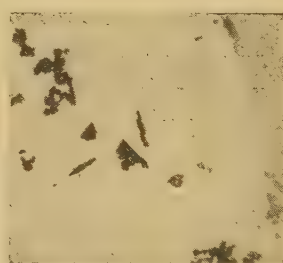


b) Anatase (x 15 000)

Fig. 12. — Aspect microscopique de l'anatase et du carbonate de baryum



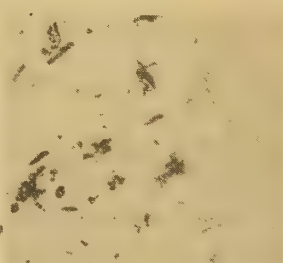
a) $\text{TiO}_2 + \text{BaCO}_3$ — 1 h. — x 750



b) $\text{TiO}_2 + \text{BaCO}_3$ — 4 h. — x 750



c) $\text{TiO}_2 + \text{BaCO}_3$ — 12 h. — x 750



d) $\text{TiO}_2 + \text{BaCO}_3$ — 20 h. — x 750

Fig. 13. — Aspect microscopique des mélanges

viennent lors d'une élévation éventuelle de la température sont en faveur de l'homogénéisation.

En phase solide, les ions sont rigidement liés les uns aux autres. Comme le note Forestier (7), les atomes, dans un réseau, n'exécutent autour de leur position d'équilibre que des oscillations d'amplitude moyenne exprimée par :

$$a = r_0 \sqrt{0,44 \frac{RTX}{A}} \text{ où } R = \text{constante des gaz.}$$

T = température absolue.

X = coeff. de compressibilité.

r_0 = distance des centres de deux atomes voisins.

A = volume atomique -
atomes voisins.

« A la température ordinaire, dans la majorité des cas, ces oscillations sont si petites que les particules d'un réseau ne peuvent entrer en action avec celles d'un cristal voisin, et il faut attendre que la température s'élève suffisamment pour que l'amplitude croisse jusqu'à atteindre une valeur telle que les atomes superficiels puissent entrer dans le champ d'action des atomes de la surface du deuxième composant et échanger leurs places avec ces derniers (phénomène de diffusion) ».

Diverses conditions semblent donc favorables à l'obtention d'une vitesse de réaction observable :

a) présence de défauts de réseau augmentant l'amplitude des oscillations ;

b) élévation de la température ;

c) broyage et malaxage des réactifs. Cette dernière opération est décrite en détail dans les paragraphes ci-dessous :

1°) *Technique de mélange.*

Nous avons à mélanger des grains d'anatase sensiblement sphériques de 0,1 micron de diamètre avec des grains de withérite se présentant sous forme d'aiguilles de 10 microns de longueur environ et 0,5 micron de diamètre (voir chapitre I, § D).

Les meilleurs résultats ont été obtenus à l'aide d'un broyeur à billes. Une bouteille de polythène contenant des billes de corindon est placée sur deux rouleaux qui la font tourner lentement ; les billes de corindon se sont révélées préférables aux billes de verre ou d'acier qui s'usent rapidement. La vitesse de rotation est choisie de sorte que les billes retombent les unes sur les autres, au lieu d'être collées aux parois par la force centrifuge. Le broyage est effectué en milieu

aqueux, la quantité d'eau ajoutée étant telle qu'une consistance pâteuse soit obtenue. Le mélange est ensuite essoré et séché.

La vitesse de réaction dépend avant tout autre facteur de la surface de contact entre réactifs solides. Aussi nos efforts ont-ils porté sur l'examen de ce paramètre.

2°) *Contrôle de l'efficacité de la technique.*

Le microscope électronique nous a été précieux à ce point de vue. L'observation à un grossissement de 750 d'un mélange équimoléculaire d'anatase et de carbonate de baryum révèle que le broyage ne diminue la taille des aiguilles de carbonate que par un facteur égal à 2 ou 3, et ceci uniquement durant les premières heures de broyage. Par contre, les cristaux de carbonate sont progressivement enrobés par les petits grains d'oxyde de titane, ce qui entraîne une augmentation de l'interface entre carbonate et oxyde (figure 13).

Nous avons cherché à définir un « coefficient d'enrobage » des réactifs. Pour cela un test pratique permettant d'obtenir un nombre proportionnel à la densité apparente de la poudre a été mis au point. Une quantité connue de poudre est versée dans une cavité cylindrique. Le tassage est assuré grâce à un piston supportant un poids. Le volume occupé par l'échantillon est déterminé, connaissant la section du cylindre, en mesurant au cathétomètre le déplacement d'un index solidaire du piston. L'expérience montre qu'avec un poids de 500 grammes et des poids de poudre variant de 1 à 6 g., le coefficient obtenu est reproductible et indépendant du poids de la prise d'essai. En opérant toujours dans les conditions précisées ci-dessus, les paramètres ainsi définis de produits broyés 1, 4, 12 et 20 h. peuvent être comparés entre eux. La figure 14 indique que le « coefficient de densité apparente » augmente et atteint une valeur limite qui est supérieure à une moyenne des densités d'oxyde de titane et de carbonate de baryum, dans les mêmes proportions moléculaires et broyés séparément pendant des durées équivalentes. Ceci montre que les petits grains d'oxyde de titane se répartissent entre les gros cristaux de carbonate de baryum.

3°) *Intervention d'une interaction entre les grains.*

Selon Hüttig (47), deux poudres cristallines sont susceptibles de manifester certaines affinités mutuelles, et ceci dès la température ordinaire. Nous sommes arrivés à une conclusion voisine à la suite de deux remarques. La première résulte de l'observation au microscope électronique du mélange des poudres. Les grains d'oxyde de titane sont manifestement collés aux aiguilles de carbonate.

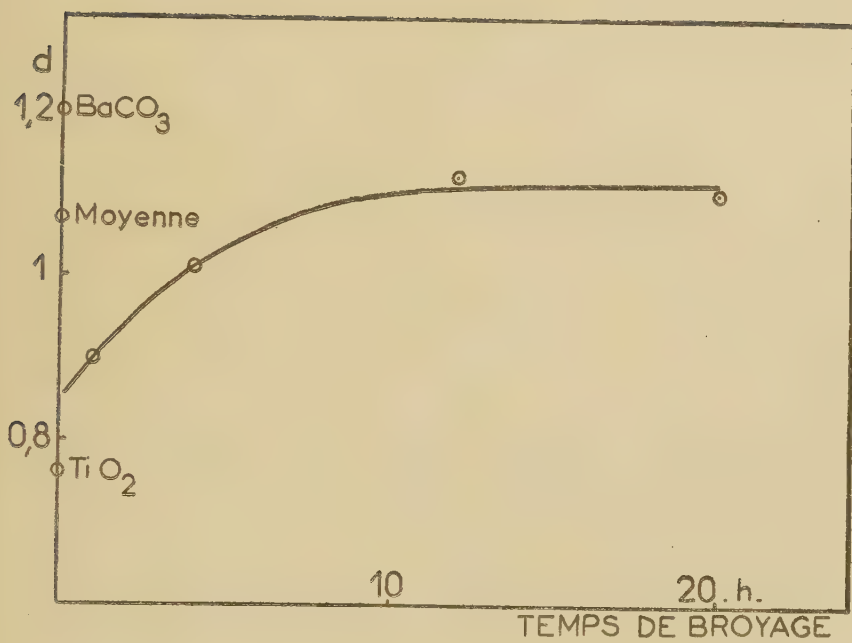


Fig. 14. — Densité apparente des mélanges

D'autre part, si on met en suspension des grains d'anatase de 0,1 micron dans de l'eau, on obtient facilement un colloïde lyophile, mais relativement stable, la sédimentation exigeant plusieurs jours. Si on ajoute une suspension aqueuse de grains de carbonate de baryum de 1 micron environ, et qu'on brasse le mélange 3 h. à l'agitateur Grignard, tous les grains se sont agglomérés et tombent au fond du récipient en quelques minutes.

Il est facile d'invoquer une attraction électrostatique entre les micelles d'oxyde de titane et celles de carbonate de baryum (48). Malheureusement, elles portent toutes des charges de même signe (49). Nous l'avons vérifié au moyen d'expériences qualitatives d'électrophorèse par la méthode du ménisque.

Un tube en U est rempli d'eau distillée. À l'aide d'une pipette, la solution colloïdale est versée lentement par l'une des branches. Une électrode de platine est alors plongée dans chaque branche, et une différence de potentiel de 300 volts appliquée entre les deux électrodes. Le ménisque correspond à la branche positive monte de 1 cm en 10 minutes environ pour l'oxyde de titane, plus lentement pour le carbonate de baryum.

Peut-être doit-on admettre l'intervention de forces de Van der Waals, ou une action chimique superficielle.

II. — ETUDE DE LA REACTION EN TEMPERATURE LINEAIREMENT CROISSANTE ET DES PRODUITS OBTENUS

La réaction de l'oxyde de titane sur le carbonate de baryum n'ayant lieu qu'à des températures relativement élevées, de l'ordre de 800 à 1000° C, l'analyse thermique différentielle apparaît comme une des techniques permettant d'apporter relativement facilement des renseignements qualitatifs sur les processus réactionnels mis en jeu. Comme nous l'avons signalé, Trzebiatowski (12) d'une part, Keler et Kuznetsov (18) d'autre part, ont obtenu des résultats encourageants. Toutefois, il est indispensable d'associer plusieurs techniques expérimentales pour pouvoir interpréter complètement les phénomènes observés.

A) Mise en évidence de phénomènes thermiques (50).

La figure 15 reproduit des enregistrements obtenus avec une montée linéaire de température de 10°/minute. Les courbes 1 et 2 concernent les réactifs pris isolément. La courbe 1 ne révèle aucun changement d'état de l'oxyde titane. Sur la courbe 2, par contre, s'observent les transformations $\gamma \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \alpha$ du carbonate de baryum.

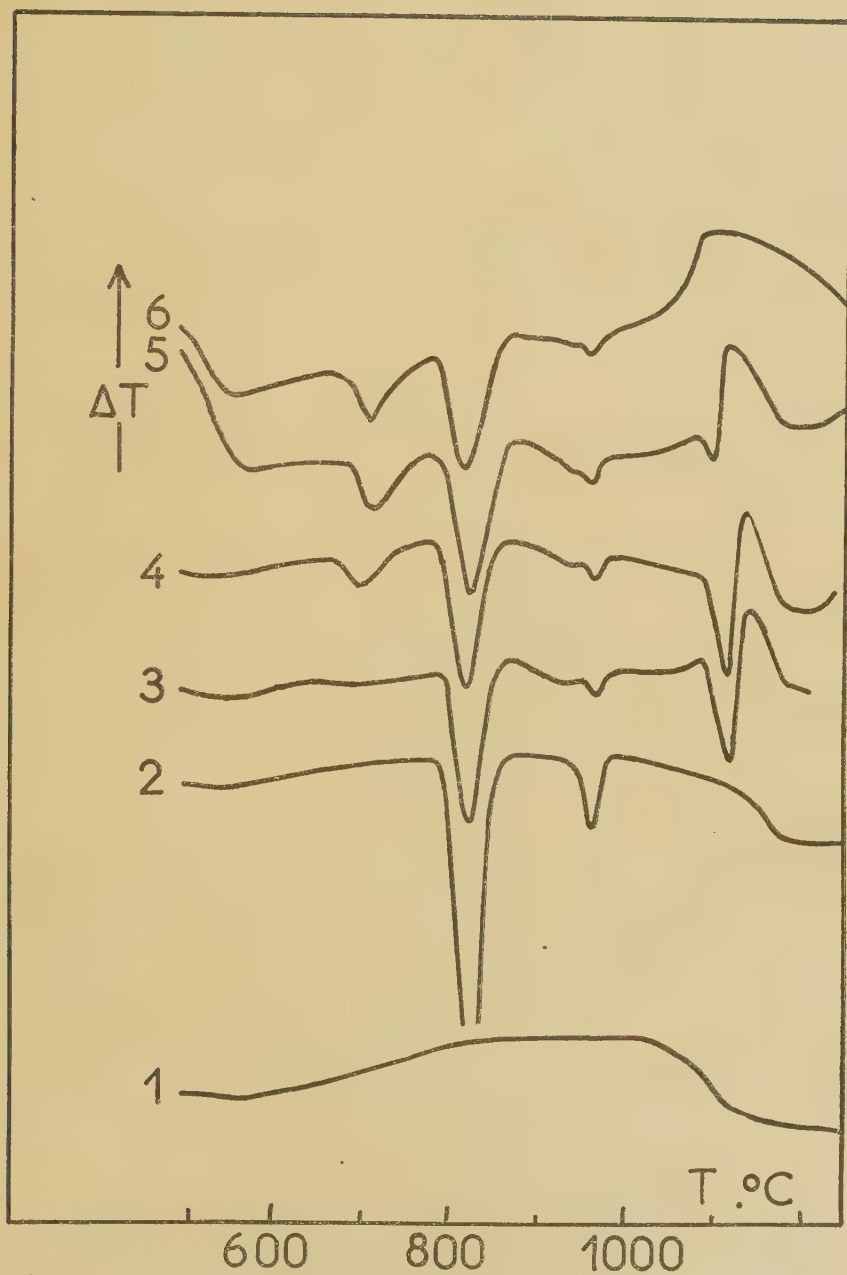


Fig. 15. — Analyses thermiques différentielles. Système $\text{TiO}_2\text{-BaCO}_3$.

Les courbes 3, 4, 5 et 6 sont relatives à des échantillons d'un même mélange équimoléculaire malaxé durant 1, 4, 12 et 20 heures.

Comme l'a montré Keler (18), on observe encore sur ces courbes des pics à 810 et 980° C. De plus, un pic à 715° C apparaît sur la courbe 4, puis augmente avec la durée du malaxage. De même, un faible pic à 950° C, surtout visible sur les courbes 4, 5 et 6, précède la transformation à 980° C.

Les phénomènes apparaissent à partir de 1000° C, déjà observés par Keler (18) et Trzebiatowski (12), semblent sensiblement différents. En effet, ils s'estompent progressivement lorsque le temps de malaxage augmente.

L'interprétation de ces résultats ne laisse pas de soulever de nombreuses difficultés. Nous ne tenterons pas de discuter la nature des transformations observées et des phases mises en jeu sans mentionner les résultats expérimentaux obtenus à l'aide de différentes techniques annexes.

B) Irréversibilité des phénomènes.

Dans les conditions opératoires, il est logique d'admettre que toute réaction chimique donne lieu à un phénomène thermique irréversible (51), les phases formées à haute température ne redonnant pas les phases initiales par refroidissement. Au contraire, il est connu que certaines transformations structurales, en particulier les transformations polymorphiques du carbonate de baryum sont réversibles, la structure des phases α et β obtenues à haute température, ne pouvant d'ailleurs être déterminée que par l'emploi de chambres de rayons X pourvues d'un dispositif de chauffage (40).

Nous avons donc cherché à distinguer les pics correspondant à des phénomènes réversibles. Travaillant à des températures toujours supérieures à 650° C, il suffit d'interrompre l'alimentation du four de chauffage au moment voulu pour tremper pratiquement les phases. Les produits sont laissés dans le bloc, puis soumis, après refroidissement, à une deuxième chauffe. La comparaison des deux diagrammes obtenus permet de se rendre compte de la réversibilité du phénomène étudié. La partie du deuxième diagramme correspondant à des températures supérieures à la température de trempe coïncide toujours avec un diagramme complet obtenu avec les mêmes produits et dans les mêmes conditions.

En fait, seuls les pics à 810 et 980° C sont réversibles. Cette remarque permet d'envisager l'emploi de l'analyse chimique et radio-cristallographique pour caractériser les phases cristallines en présence à telle ou telle température.

C) Réactions correspondant à une perte de poids.

La thermogravimétrie a été mise à profit pour déceler les réactions impliquant un dégagement de gaz carbonique. Cette technique paraît susceptible d'être utilisée de façon valable. En effet, le carbonate de baryum ne se décompose rapidement, sous la pression atmosphérique, qu'à partir de 1400° C. Si, en l'absence d'oxyde de titane, le carbonate de baryum subit dans l'air une décomposition thermique très lente, la vitesse de cette réaction, de l'ordre de 0,5 à l'heure, est négligeable devant la vitesse de réaction entre le carbonate et l'oxyde de titane, réaction quantitative en 30 minutes dans les mêmes conditions. D'autre part, la vitesse de décomposition thermique du carbonate de baryum n'est pas modifiée par l'addition de 1,5 % d'oxyde de titane. Il n'y a donc pas lieu de craindre sa décomposition catalytique du fait de la présence d'oxyde de titane. Enfin, l'oxyde de titane et le carbonate de baryum réagissent, même sous 200 mm d'anhydride carbonique (voir figure 16). Ce gaz n'exerce donc pas un effet inhibiteur prononcé sur la réaction qui l'engendre. Toutes les expériences de thermogravimétrie ont donc été effectuées dans l'air, à la pression atmosphérique.

La figure 17 reproduit des enregistrements thermogravimétriques obtenus, comme précédemment, en montée linéaire de température de 10 degrés par minute pour les mêmes produits, et dans des conditions analogues. On note que, d'une façon générale, l'accroissement de l'interface augmente la vitesse réactionnelle, ce que nous avons vérifié par des essais de thermogravimétrie isotherme à 850° C (voir chapitre III, § A).

De plus, l'examen attentif des courbes laisse soupçonner la complexité des phénomènes. La courbe 4 semble parfaitement régulière et rappelle l'enregistrement de la décomposition thermique de différents solides; les courbes 1, 2 et 3, au contraire, présentent des irrégularités dont l'importance croît avec la durée du malaxage. Si les points anguleux apparaissant vers 1000° C sont en partie attribuables aux imprécisions des mesures à haute température et peuvent prêter à discussions, il apparaît nettement entre 600 et 800° C une réaction primaire qui précède la réaction principale, et dont l'importance est notable sur la courbe 1. Son point d'inflexion coïncide à 10 ou 20 degrés près avec le premier pic d'analyse thermique, apparaissant à 715° C environ. Il est logique de l'attribuer à la même cause.

D) Mesures des aires des pics d'analyse thermique.

D'après Sabatier (24), il existe une relation de proportionnalité entre l'aire S d'un pic d'analyse thermique et l'énergie Q auquel il correspond: $S = kQ$, k dépendant:

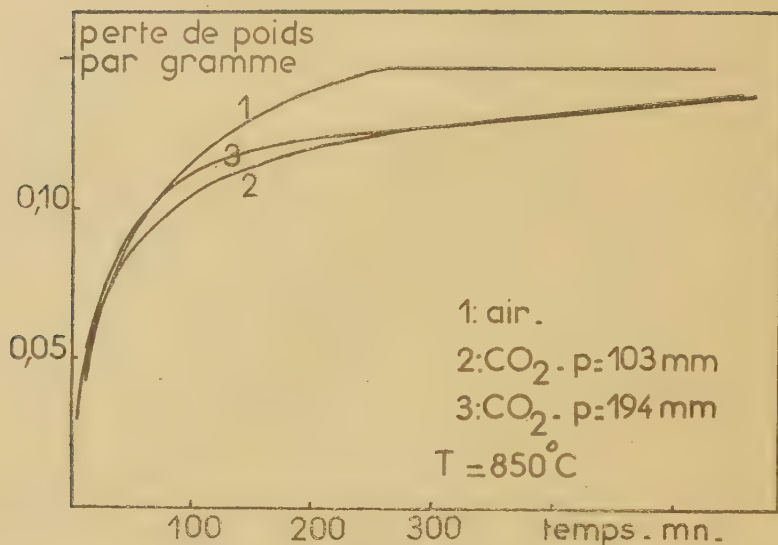


Fig. 16. — Influence de la phase gazeuse

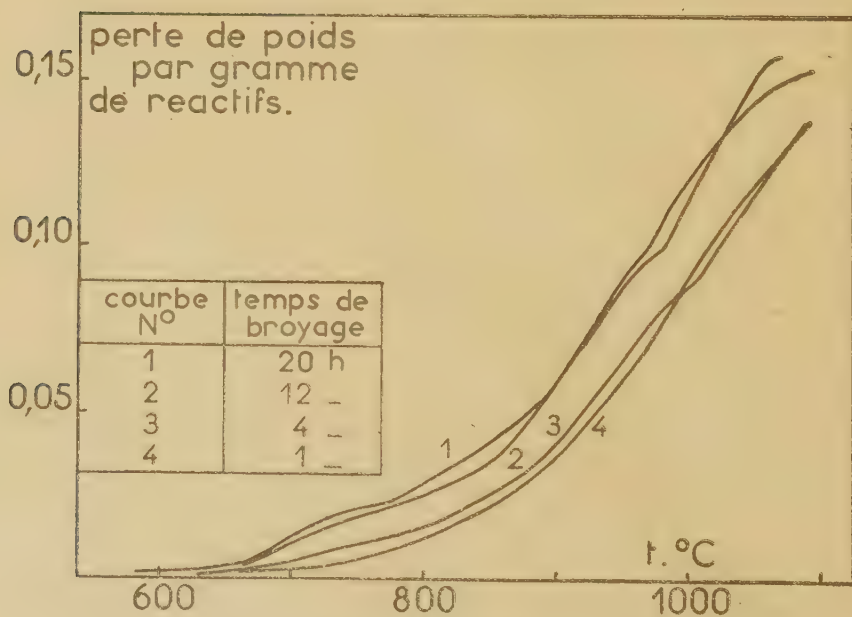


Fig. 17. — Thermogravimétrie en température linéairement croissante

- a) de la température,
- b) de l'appareil,
- c) de la granulométrie et de la conductibilité thermique des produits.

Pour des produits de granulométries voisines, et pour un même bloc d'analyse, k ne dépend que de la température. A une température donnée, l'aire d'un pic est proportionnelle à la quantité de réactif subissant la transformation. Cette propriété a été mise à profit pour évaluer dans quelle proportion l'énergie dégagée à 810 et 980° C correspond aux transformations structurales du carbonate de baryum.

Les essais de thermogravimétrie décrits ci-dessus permettent de mesurer, pour chaque produit, et pour chaque température, la proportion de carbonate de baryum non décomposé, soit $(1 - x)$, x désignant le taux de réaction à la température T . Le poids de carbonate non décomposé est noté c.p. $(1 - x)$, p étant le poids de la prise initiale et c la proportion pondérale de carbonate qu'elle contient. L'aire du pic ramenée à 1 g. de carbonate non décomposé sera la

$$\text{quantité: } A = \frac{S}{cp(1 - x)}$$

Les aires étant mesurées par la méthode de la pesée, $S = P/P_0$, P désignant le poids d'un papier homogène découpé suivant le tracé du pic, et P_0 le poids de 1 cm² du même papier. P est donc proportionnel à S . [$x = m/m_0$, m étant la perte de poids observée à la température T et m_0 la perte de poids totale théorique.

$$(1 - x) = \frac{m_0 - m}{m_0} \text{ donc } m_0 - m \text{ est proportionnel à } \frac{P}{cp(m_0 - m)}$$

(1 - x). Il suffit d'étudier les variations du rapport $A' = \frac{P}{cp(m_0 - m)}$ proportionnel à A .

Considérons plus particulièrement le pic à 810° des courbes 2, 3, 4, 5, 6 de la figure 15. Si l'énergie dégagée à cette température n'est attribuable qu'à la transformation $\gamma - \beta$ du carbonate de baryum, la quantité A' sera constante pour les 5 diagrammes. Au contraire, s'il intervient à 810° C, à cause de la labilité du réseau du carbonate de baryum, une réaction chimique importante entre ce carbonate et l'oxyde de titane, comme le laisserait prévoir la règle d'Hedvall (52). la quantité A' correspondant à la courbe 2 aura une valeur nette-

ment distincte. Il en sera de même du pic à 980° C. Les résultats obtenus sont portés dans les tableaux suivants :

TABLEAU I. — 810° C.

Produit	p (g)	P (mg.)	c (%)	m ₀ — m	A'
BaCO ₃ seul	2,93	110,5	100	0,1587	238
BaCO ₃ + TiO ₂ 1 h.	2,10	53,0	71,2	0,145	216
id. 4 h.	2,29	52,5	71,2	0,142	229
id. 12 h.	2,67	56,5	71,2	0,132	226
id. 20 h.	2,81	51,1	71,2	0,128	200

Examinons le tableau I.

Compte tenu de la faible précision des mesures, due à l'incertitude sur P, A' peut être considéré comme constant, et la première des hypothèses ci-dessus doit être seule retenue. A' atteignant sa valeur maximum pour le carbonate seul, il est difficile d'invoquer un effet endothermique supplémentaire. Tout au plus peut-on songer à une faible réaction exothermique. Cette dernière possibilité n'est pas en désaccord avec les résultats donnés par l'étude radiocristallographique (voir paragraphe E).

TABLEAU II — 980° C

Produit	p (g)	P (mg.)	c (%)	m ₀ — m	A'
BaCO ₃ seul	2,93	15,1	100	0,1587	32
BaCO ₃ + TiO ₂ 1 h.	2,10	3,6	71,2	0,145	24
id. 4 h.	2,29	2,2	71,2	0,142	17
id. 12 h.	2,67	2,3	71,2	0,132	21
id. 20 h.	2,81	2,9	71,2	0,128	23

Ce tableau II ne peut donner d'indication sûre, étant donnée l'incertitude sur P. A' varie du simple au double. Toutefois le tableau ci-dessous dresse la liste des quantités A' correspondant respectivement aux pics de 950 et 980° C.

Produit	A' (950)	A' 980)	A' (950) + A' (980)
BaCO ₃ seul	0	32	32
BaCO ₃ + TiO ₂ 1 h.	0	24	24
id. 4 h.	13	17	30
id. 12 h.	13	21	34
id. 20 h.	7	23	30

Sauf pour le produit broyé 1 h., les quantités de la dernière colonne ne varient que de 15 %. Les effets endothermiques à 950 et 980° C sont donc la manifestation d'un seul phénomène, la transformation de BaCO₃ β en BaCO₃ α, le dédoublement du pic étant attribuable sous toute réserve à une distribution non uniforme de la granulométrie. Notons à ce sujet qu'un broyage prolongé du carbonate seul peut entraîner une dissymétrie notable du pic de transformation γ — β (figure 18). Des observations analogues ne sont pas rares dans la littérature (53).

E) Examen, par la technique de Debye-Scherrer, de produits trempés.

L'étude de l'irréversibilité des phénomènes a montré qu'il suffit d'interrompre le chauffage du four pour stopper pratiquement l'évolution des réactifs. La technique des poudres de Debye-Scherrer permet de mettre en évidence le nombre et la nature des phases cristallisées en présence à des températures variant de 20 à 1200° C. Les échantillons ont été prélevés aussi près que possible des soudures chaudes des couples, afin d'éviter une contamination éventuelle par des traces d'oxyde provenant du bloc métallique.

Sept diagrammes correspondant respectivement aux températures de 20, 750, 850, 950, 990, 1050 et 1200° C ont été enregistrés et dépouillés.

a) Mélange initial de carbonate de baryum et d'oxyde de titane broyé 20 h. (cliché 449). Les raies de l'anatase et du carbonate de baryum γ apparaissent seules.

b) Mélange broyé 20 h. porté à 750° C (cliché 582). Les raies du cliché ci-dessus se retrouvent intégralement. On observe de plus

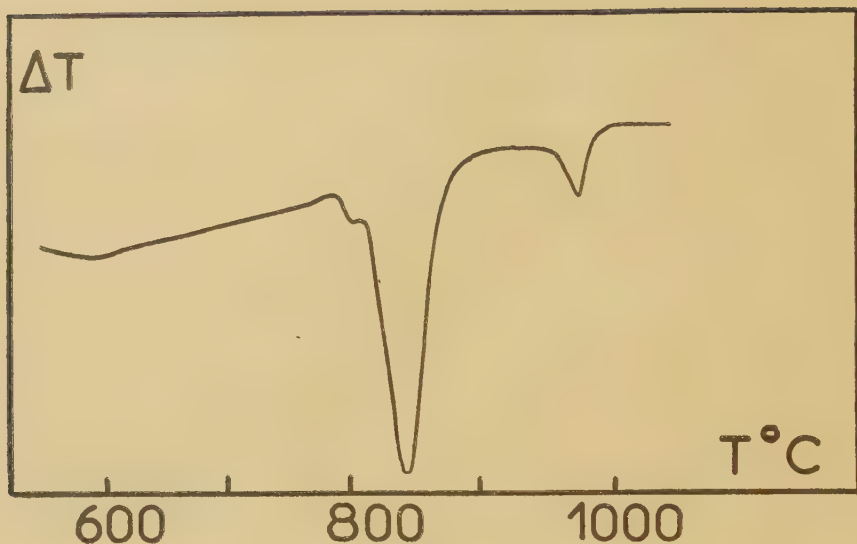


Fig. 18. — Influence du broyage sur la transformation $\gamma - \beta$ du carbonate de baryum

Fig. 19. — Analyse par la technique de Debye-Scherrer de produits trempés

- | | |
|---|------------------------------|
| 1) BaCO_3 | 4) BaTi_4O_9 |
| 2) Anatase | 5) Ba_2TiO_4 |
| 3) Métatitanate BaTiO_3
(tétraonal) | 6) Titanate hexagonal ? |

Θ = Angle de Bragg

N°449

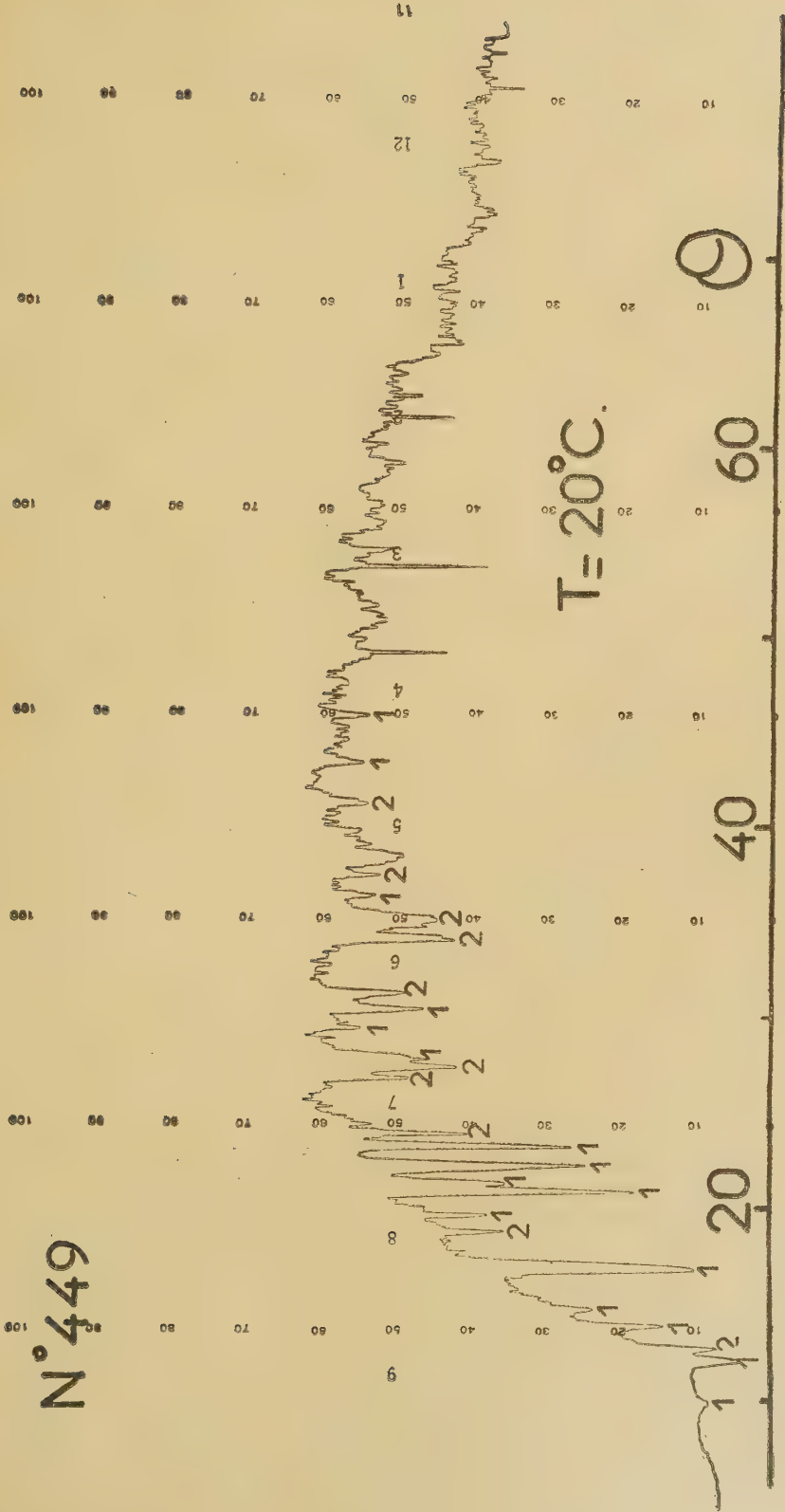


Fig. 19 α — Mélange initial

Fig. 19 b. — Apparition du mélatonate

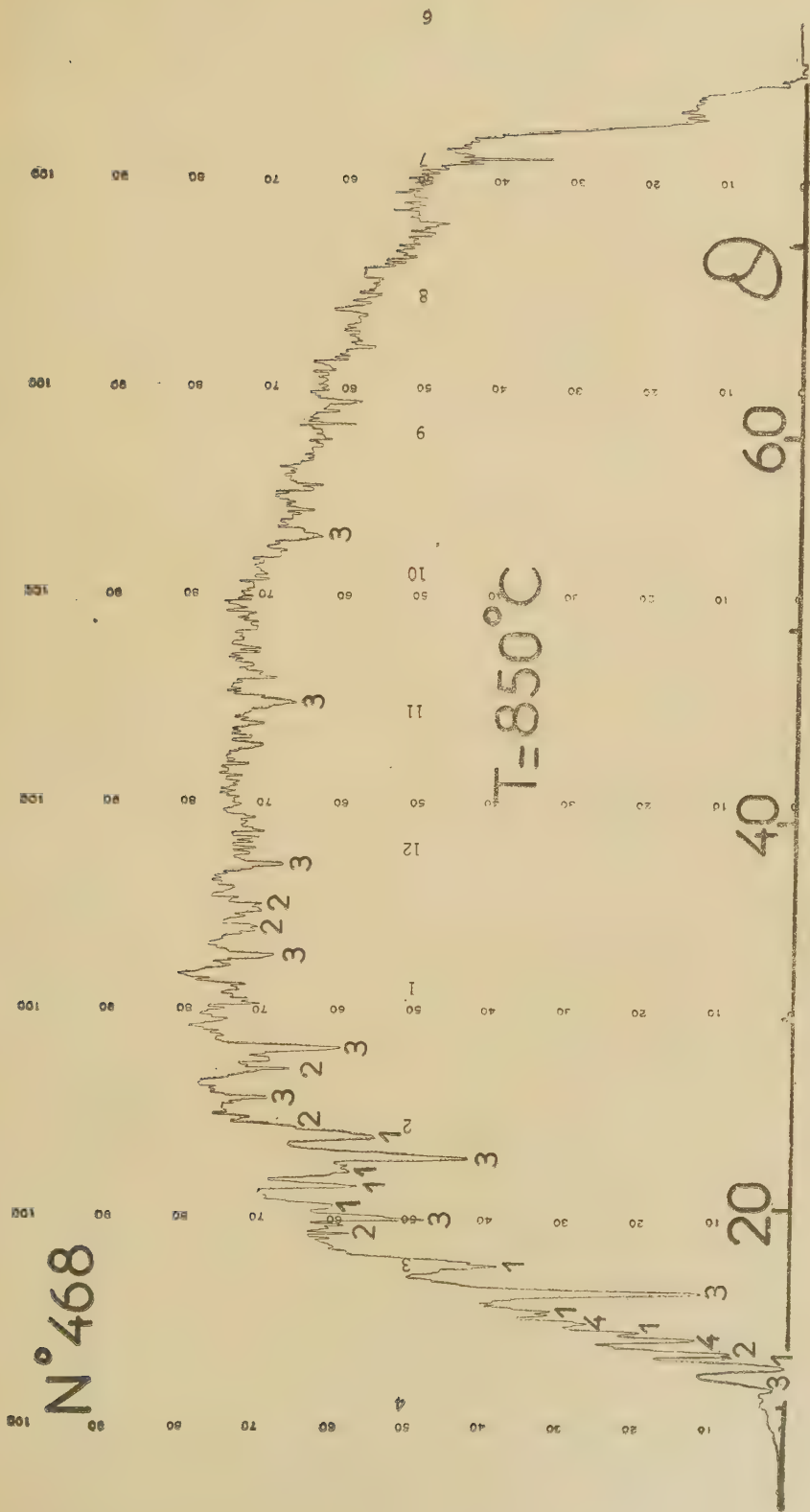


Fig. 19 c. — Apparition du titanate acide BaTi_2O_7 ,

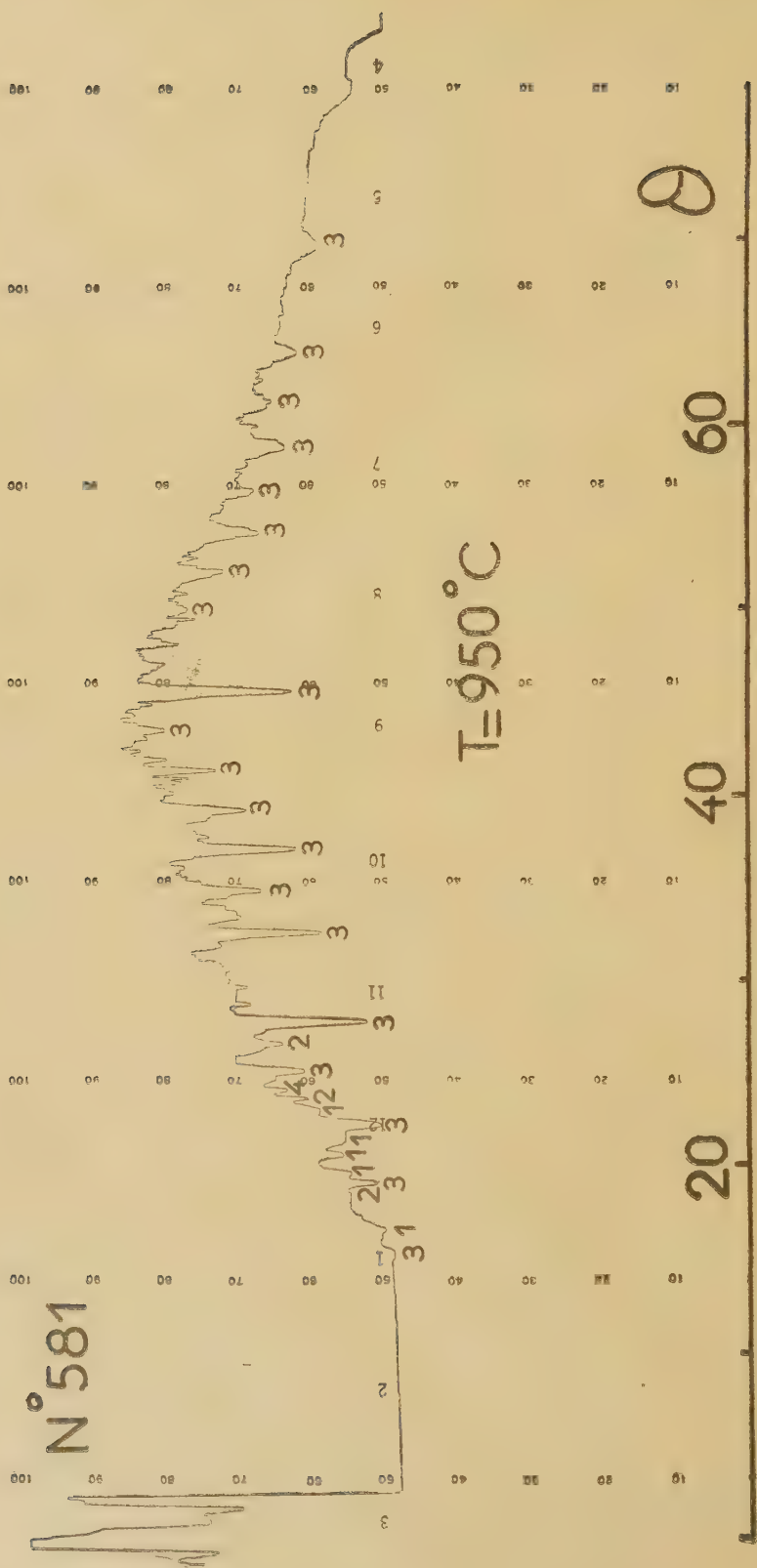


Fig. 19 d. — Les raies du métallane se multiplient et s'intensifient

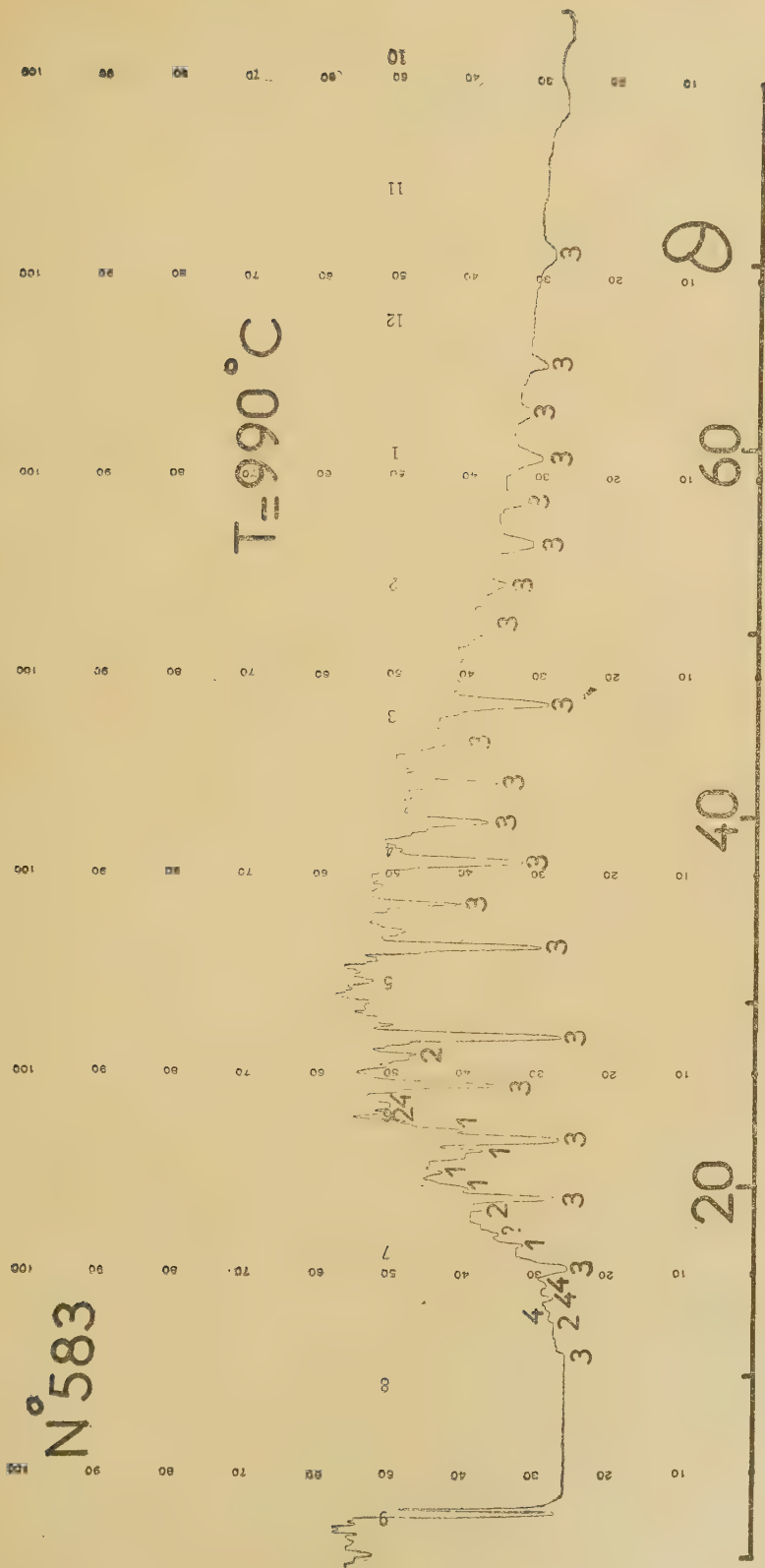


Fig. 19 e. — Les raies du métatitanate se multiplient et s'intensifient

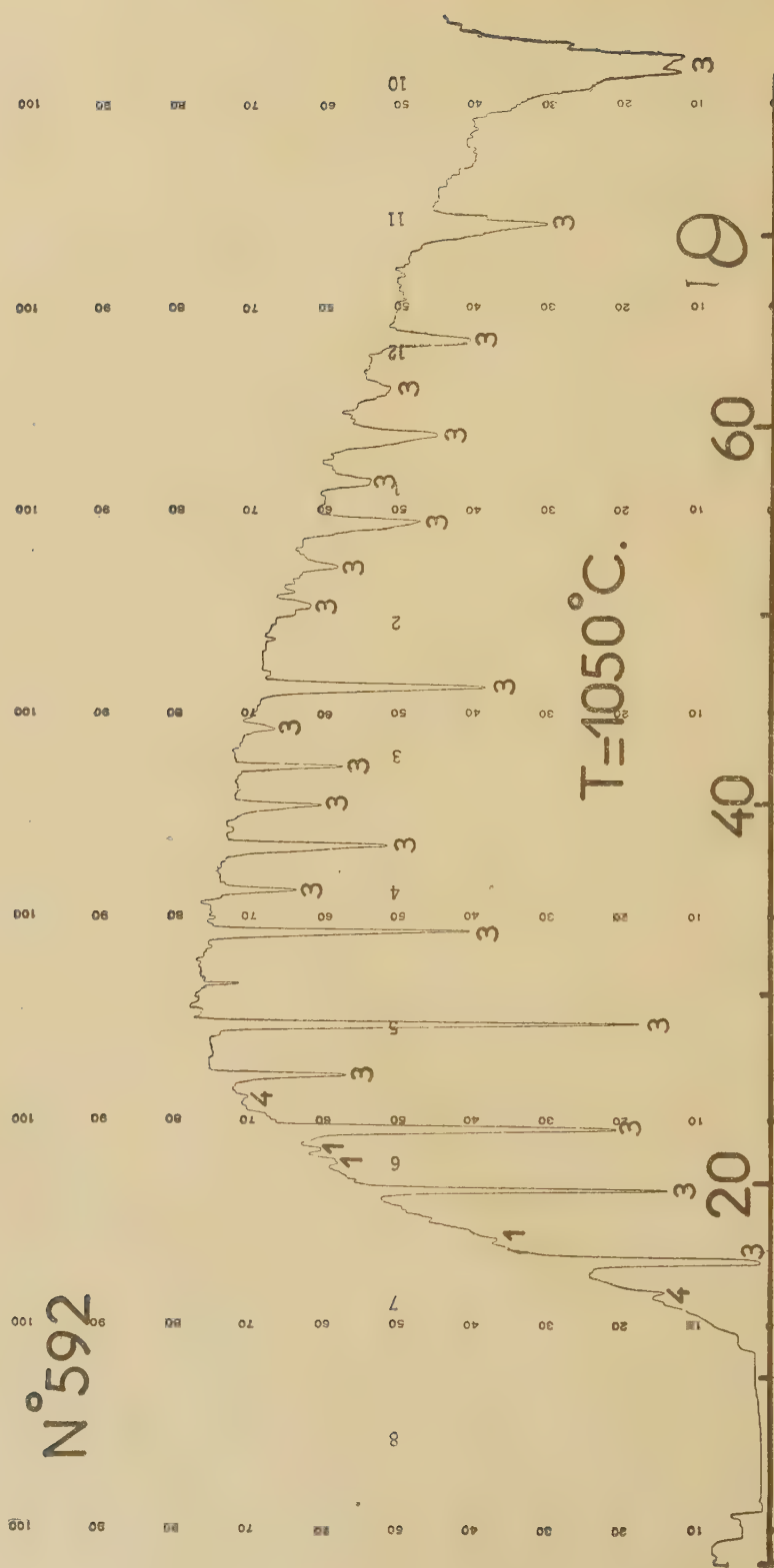


Fig. 19f. — Seules subsistent des traces de carbonate et de titanate acide

N° 593

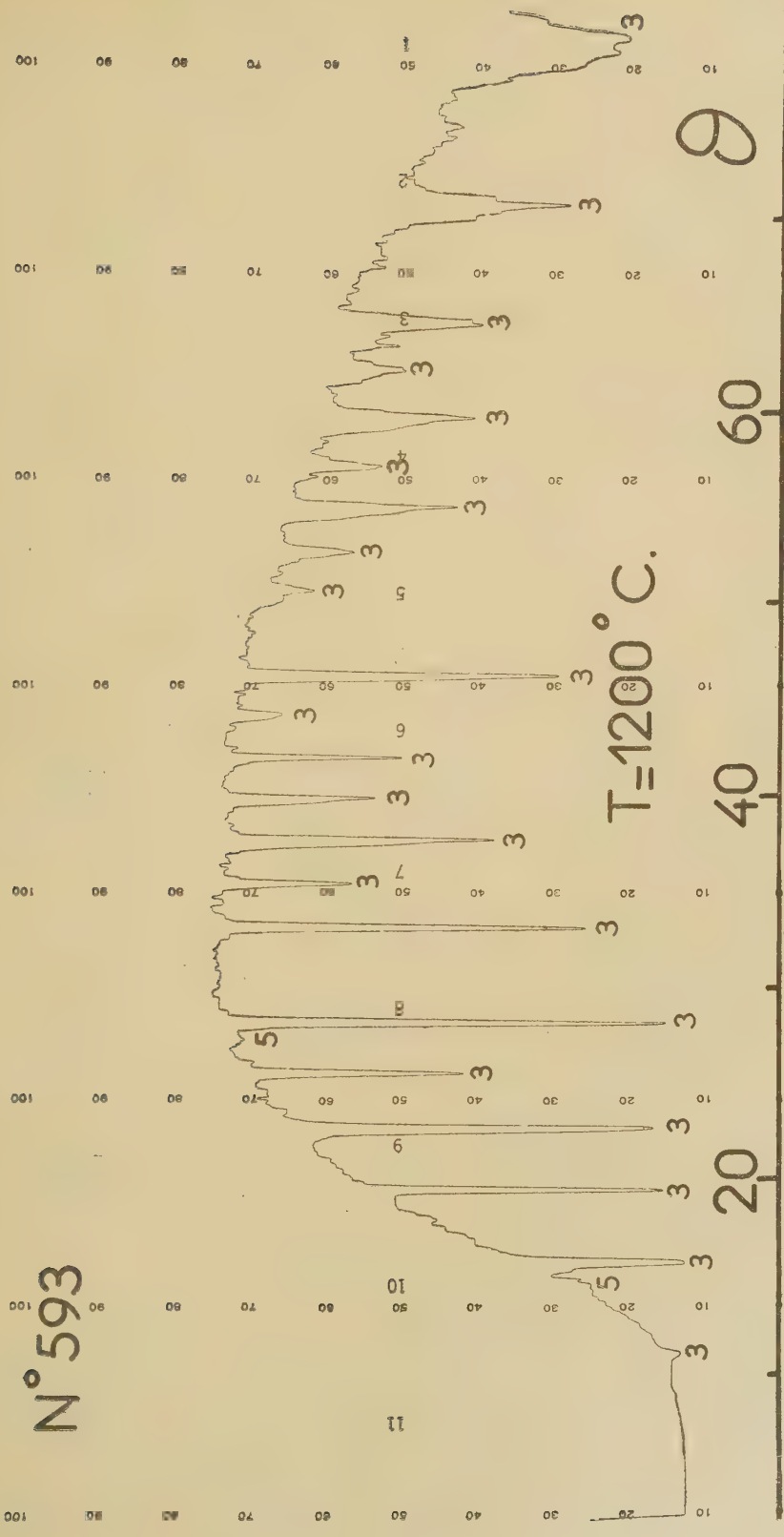


Fig. 19 g. — Apparition du titanate basique Ba_2TiO_4 .

N° 535

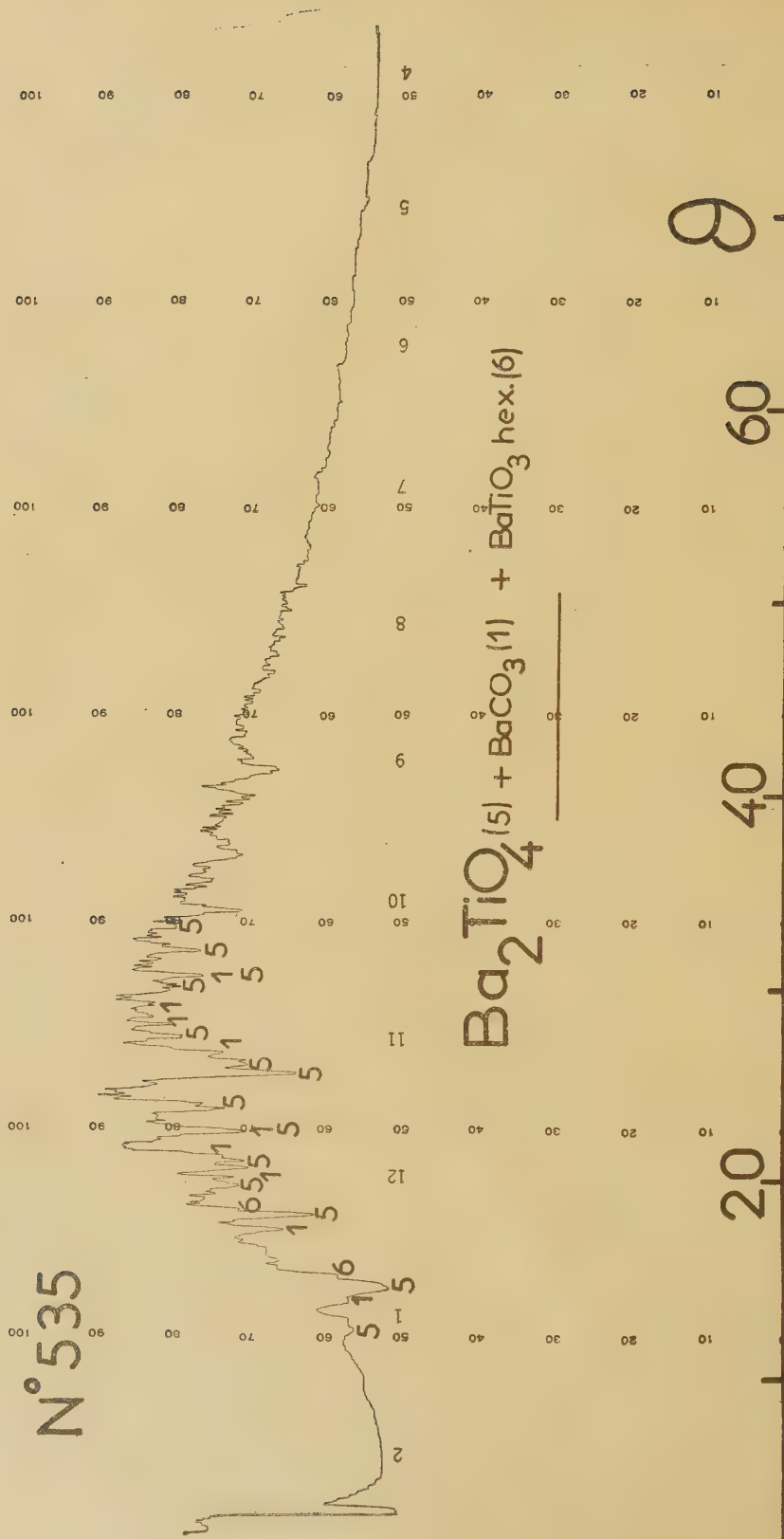


Fig. 19 h. — Cliché de comparaison : Ba_2TiO_4 .

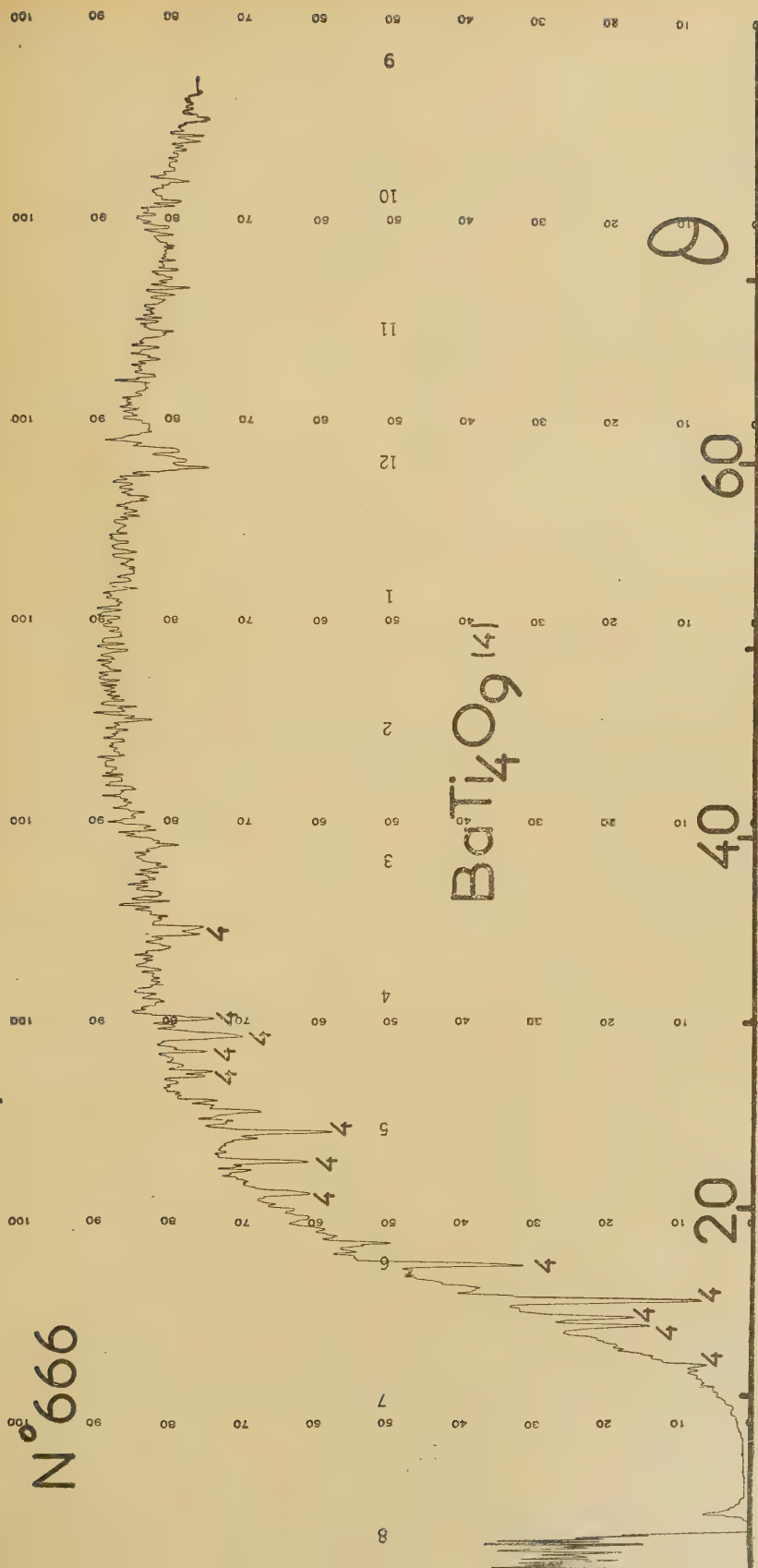


Fig. 19 i. — Cliché de comparaison : BaTi_4O_6

N° 666

6 raies caractéristiques de BaTiO_3 dont les distances interréticulaires sont indiquées ci-dessous :

Cliché 582	Tables de Rase et Roy	
	d (Å)	Intensité
2,840	2,840	100
2,319	2,315	60
1,642	1,642	60
1,415	1,419	50
1,071	—	—
0,9403	—	—

c) Mélange précédent porté à 850°C (cliché 468). Les raies précédentes se retrouvent. Les raies de BaTiO_3 se multiplient et prennent une intensité notable.

De plus, on note deux raies à $3,320$ et $3,127 \text{ \AA}$, caractéristiques de BaTi_2O_9 . La présence de ce composé a été confirmée par la suite par l'analyse de produits résultant de thermogravimétries isothermes à 850°C (chapitre III, § C, 2°). Il a été possible d'isoler ce produit et de retrouver toutes les raies indiquées par Rase et Roy (cliché 666). Dans le cas présent, seules les raies les plus intenses peuvent être détectées. Ce résultat est en accord avec ceux de Trzebiatowski (12) qui indique la formation, à 810°C , d'un titanate « riche en TiO_2 ».

d) Mélange broyé 20 h. porté à 950°C (cliché 581).

Le diagramme comprend les mêmes raies que précédemment.

e) Mélange broyé 20 h. porté à 990°C (cliché 583).

L'aspect du diagramme est encore analogue. Le tableau ci-dessous indique les raies les plus caractéristiques de BaTi_2O_9 .

Cliché 666	Cliché 583	Tables de Rase et Roy	
		d (Å)	Intensité
3,85	3,85	3,834	40
3,26	3,33	3,36	40
3,17	3,15	3,143	80
2,98	3,00	2,9888	100
		2,969	100
1,90	1,87	1,895	25

Outre les précédentes, on note une raie à $2,53 \text{ \AA}$, d'origine incertaine. Il est probable que d'autres phénomènes chimiques apparaissent en faible proportion lors de la deuxième transformation du carbonate de baryum, mais nous n'avons pu les élucider.

f) Mélange broyé 20 h. porté à 1050° C (cliché 592). BaCO_3 ne se manifeste plus que par trois raies à 2,64, 2,16 et 2,07 Å, BaTi_4O_9 par deux raies à 3,13 et 1,90 Å. Par contre, on obtient un diagramme très net de BaTiO_3 .

g) Mélange broyé 4 h. porté à 1200° C (cliché 593). BaTiO_3 subsiste seul. De plus apparaissent nettement à 3,07 et 1,75 Å, deux raies caractéristiques de Ba_2TiO_4 . Ce dernier composé a pu être synthétisé par action de BaCO_3 sur l'oxyde de titane mélangés en proportions convenables (cliché 535).

Le tableau suivant dresse la liste des raies les plus caractéristiques de ce composé :

Cliché 535	Cliché 593	Tables de Rase et Roy	
d (Å)	d (Å)	d (Å)	Intensité
3,07	3,07	3,038	100
		3,079	95
1,75	1,75	1,755	35

Le tableau suivant résume les indications données par la technique de Debye-Scherrer appliquée aux produits trempés :

Température de trempé (° C)	N° des clichés	Phases cristallines	Intensité des raies
20	449	BaCO_3 γ	F
		TiO_2	F
750	582	BaCO_3 γ	F
		TiO_2	F
		BaTiO_3	f
850	468	BaCO_3 γ	F
		TiO_2	F
		BaTiO_3	F
		BaTi_4O_9	f
990	583	BaCO_3 γ	f
		TiO_2	F
		BaTiO_3	F
		BaTi_4O_9	f
1050	592	BaCO_3 γ	f
	526	BaTi_4O_9	f
		BaTiO_3	F
1200	593	BaTiO_3	F
	531	Ba_2TiO_4	f

La figure 19 reproduit les courbes microdensitométriques des diagrammes de diffraction correspondant aux produits trempés à différentes températures. Nous avons joint à titre de comparaison les diagrammes de BaTi_2O_6 seul et de Ba_2TiO_4 . Ce dernier comprend des raies d'impureté dues à la présence de BaCO_3 et, sous toute réserve, de métatitanate hexagonal.

F) Premières conclusions.

Des essais précédents se dégagent les conclusions suivantes :

a) à 715°C intervient une réaction chimique irréversible, endothermique, produisant du gaz carbonique, entraînant la formation de métatitanate BaTiO_3 , et dont l'importance croît avec le malaxage des réactifs. Elle peut être schématisée par l'équation :



Le métatitanate se forme donc en premier, ce qui est conforme aux résultats de Freundlich (16), Gottardi (17), Trzebiatowski (12). La température caractéristique de (1) est de 715° .

b) à 810°C , le carbonate de baryum γ n'ayant pas encore réagi se transforme en β . Au cours de cette transformation apparaît le composé BaTi_2O_6 , par un processus probablement exothermique.

c) entre 950 et 980°C , le carbonate de baryum β encore présent se transforme en α .

d) à haute température apparaît le composé Ba_2TiO_4 , en faible proportion.

G) Phénomènes intervenant après 1000°C .

A 1050°C apparaît sur la courbe 3 de la figure 15 un effet endothermique important, suivi immédiatement d'un effet exothermique. Ces phénomènes disparaissent par un meilleur malaxage des produits de départ. Les produits trempés à 1050° et 1200° ont un aspect semblable au microscope électronique. Leurs diagrammes de diffraction X ne se distinguent que par la présence, à la température la plus élevée, de deux raies attribuables au composé Ba_2TiO_4 . D'autre part, l'effet endothermique est difficilement attribuable à la simple réaction (1) dont la vitesse serait accrue pour une cause quelconque, car son aire maximum semble incompatible avec la faible quantité de réactifs résiduels.

Devant ces difficultés, déjà signalées par Trzebiatowski (12), nous avons tenté de distinguer le phénomène endothermique du phénomène exothermique, dont les effets peuvent se compenser.

Ayant trempé un produit juste après le premier pic (point B de la figure 20), nous l'avons soumis à deux examens successifs.

1°) Analyse radiocristallographique. La présence à 1050° C de métatitanate de baryum en quantité importante autorisait à envisager une modification physique de son réseau. Toute transformation structurale était à écarter, la forme tétragonale étant stable jusqu'à 1400° environ (11), température à laquelle apparaît la forme hexagonale. Mais un changement brusque de la grosseur des cristallites n'était pas exclu.

Nous avons tenté de mesurer cette grandeur au moyen d'un diffractomètre à rayons X, en étudiant la largeur et l'intensité de la raie (2,2,2) (voir partie expérimentale). Le choix de cette raie s'impose à cause de sa netteté et parce qu'elle appartient aux très rares raies simples du réseau pseudocubique du métatitanate (voir figure 36 a). En fait, si on compare le diagramme obtenu avec celui que donne un produit trempé juste avant le pic (point A de la figure 20), on constate que la raie (2,2,2) devient plus étroite, autrement dit les cristallites grossissent, ce qui est exactement contraire à l'hypothèse formulée. Celle-ci suppose en effet un éclatement (endothermique) des cristallites, suivi d'un frittage (exothermique). Les diagrammes complets sont analogues. Outre la faible différence de largeur de raie mentionnée ci-dessus, une diminution du fond continu indique que les produits trempés à la température la plus élevée sont les mieux cristallisés; le contraire serait surprenant.

2°) L'échec de la radiocristallographie conduit à rechercher si des réactions entre phases amorphes, ou du moins mal cristallisées, ne sont pas susceptibles d'expliquer les phénomènes thermiques observés. L'analyse chimique reste alors la seule technique capable d'être appliquée valablement.

Il est connu que les titanates présentent des différences notables de solubilité dans les acides dilués, en particulier dans l'acide chlorhydrique normal, leur solubilité variant comme leur teneur en baryum. Cet acide est capable d'extraire BaCO_3 , Ba_2TiO_4 , ainsi que le composé Ba_3TiO_5 mis en évidence par Trzebiatowski (12).

En fait, l'acide chlorhydrique normal dissout les produits trempés, comme ci-dessus, avant et après le pic endothermique, dans les mêmes proportions, soit respectivement 10,8 et 10,2 %. Toutefois, la composition des deux liqueurs obtenues est différente. Des dosages de baryum par pesée de son sulfate, et de titane par colorimétrie conduisent aux résultats suivants, exprimés respectivement en gramme de BaO et de TiO_2 pour 100 grammes de mélange mis en solution :

BaO :

66,5 % dans la première liqueur.
61,0 % dans la deuxième.

TiO₂ :

7,0 % dans la première liqueur.

14,3 % dans la deuxième.

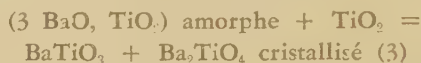
Résumons toutes les données relatives aux phénomènes apparaissant à 1050° C :

Soient A, B, C les produits trempés à 1050, 1100, 1200 ° C (figure 20).

— A et C ont même aspect au microscope électronique. C contient Ba₂TiO₄.

— A et B conduisent à des clichés X analogues et ont la même solubilité dans l'acide chlorhydrique normal. Les deux solutions obtenues ont la même teneur en baryum. Toutefois, la deuxième contient deux fois plus de titane que la première.

Ces faits s'expliquent en admettant les deux processus successifs suivants :



l'oxyde TiO₂ pouvant être éventuellement combiné sous forme de BaTi₃O₇ ou BaTi₄O₇. Autrement dit, il se formerait une titanate basique instable se transformant immédiatement en BaTiO₃. Ces phénomènes disparaîtraient par broyage des réactifs de départ, car seule une quantité de plus en plus faible de carbonate subsiste à 1050° C. Cette hypothèse, formulée par Trzebiatowski (12), rend compte d'une façon satisfaisante des observations résumées ci-dessus. La réaction (2) montre pourquoi l'auteur cité obtient le composé (3 BaO, TiO₂) en laissant en contact à 1050° C une pastille d'oxyde de titane et une pastille de carbonate de baryum. D'autre part, l'existence d'une réaction exothermique à 1200° C, surprenante au premier abord du point de vue thermodynamique, s'explique facilement. Il suffit de remarquer que (3) exige le composé (3 BaO, TiO₂), absent à des températures inférieures à 1050° C.

L'analyse thermique différentielle et la thermogravimétrie en montée linéaire de température ont donc permis de connaître les « températures caractéristiques » des réactions (2) et (3).

Deux réserves subsistent. La première est relative à l'absence du composé (3 BaO, TiO₂) sur le diagramme de phase de Rase et Roy (11). Il serait nécessaire de compléter celui-ci par l'étude de la région (0 à 30 % TiO₂), ce qui exigerait la mesure de points de fusion de l'ordre de 1600 à 2000° C. La deuxième réserve concerne l'importance

des pics observés, en contradiction apparente avec la faible quantité de carbonate de baryum encore présent à 1050° C. Notons toutefois que, dans l'expression liant l'aire du pic à l'énergie correspondante, soit $S = kQ$, k croît considérablement avec la température (24). D'autre part, la réaction (2) est certainement très endothermique, puisqu'elle correspond à la décomposition de trois molécules de carbonate de baryum.

Le tableau ci-contre résume les conclusions de ce chapitre. Il indique la suite des réactions observées en montée linéaire de température.

T (° C)	REACTIONS
715	$\text{BaCO}_3 \gamma + \text{TiO}_2 \longrightarrow \text{BaTiO}_3 \text{ (c)} + \text{CO}_2$
810	$\text{BaCO}_3 \gamma \longrightarrow \text{BaCO}_3 \beta$
	$\text{BaCO}_3 \beta + 4 \text{ TiO}_2 \longrightarrow \text{BaTi}_4\text{O}_9 \text{ (c)} + \text{CO}_2$
950-980	$\text{BaCO}_3 \beta \longrightarrow \text{BaCO}_3 \alpha$
1050	$3 \text{ BaCO}_3 + \text{TiO}_2 \longrightarrow 3 \text{ BaO, TiO}_2 \text{ (am.)} + 3 \text{ CO}_2$
1200	$3 \text{ BaO, TiO}_2 \text{ (am)} + \text{TiO}_2 \longrightarrow \text{BaTiO}_3 \text{ (c)} + \text{Ba}_2\text{TiO}_4 \text{ (c)}$

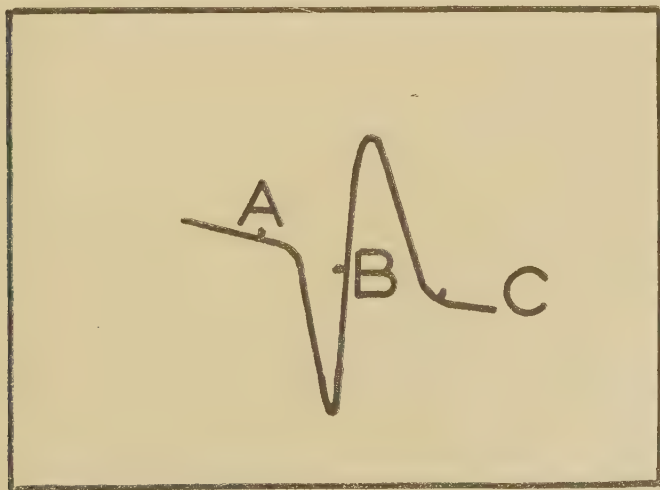
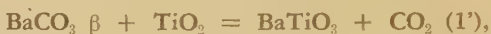


Fig. 20. — Phénomènes thermiques apparaissant à haute température

III. — ETUDE DE LA REACTION ISOTHERME ET DES PRODUITS OBTENUS

Les essais précédents ont montré l'intervention de phases amorphes en cours de réaction. Il était permis d'envisager la présence d'autres phases amorphes apparaissant par des processus secondaires intervenant dans des proportions variables à côté de la réaction principale (1). Malheureusement, le recours à l'analyse chimique se heurte à des difficultés sérieuses. En particulier la présence de carbonate de baryum rend l'extraction des titanates basiques par les acides dilués assez aléatoire. De même, les fractions acides, non solubles dans les acides concentrés, contiennent de grandes quantités d'oxyde de titane. C'est en partie pourquoi nous avons entrepris des essais de thermogravimétrie isothermes, ceux-ci étant poursuivis jusqu'à épuisement des réactifs (pratiquement jusqu'à perte totale du gaz carbonique). Nous étions alors ramenés au dosage d'un mélange de titanates.

Ces essais devaient également donner des renseignements sur la cinétique de la réaction (1). En fait, l'équation (1) n'est rigoureusement valable que jusqu'à 810°, où elle devient :



celle-ci devenant à 980° :



Il devait être possible, a priori, de déceler une différence de vitesse réactionnelle entre les domaines de température correspondant à la stabilité des phases γ , β et α .

A) Influence du broyage sur la vitesse de réaction.

Les essais de thermogravimétrie en montée linéaire de température ont montré que les produits les plus intimement mélangés réagissent plus rapidement. Nous l'avons confirmé par des réactions isothermes à 850° C. Cette température a été choisie pour des raisons de commodité. En effet, la vitesse de réaction est alors suffisante pour que la durée de l'essai soit raisonnable. Elle reste assez faible toutefois pour que la mise en température de la nacelle n'exige qu'un temps négligeable devant la durée totale de l'essai.

Les résultats sont indiqués figure 21 a. Les courbes 1 et 2 sont relatives aux mêmes échantillons que précédemment, broyés respectivement 20 et 4 heures. Le mélange broyé 20 h. réagit manifestement plus vite que l'autre. Pour chaque essai, nous avons tracé la courbe donnant les variations de $\log. \left[\frac{d}{dt} (1 - x) \right]$ en fonction de $\log (1 - x)$, x désignant le taux de réaction au temps t , plus

exactement le rapport du poids de gaz carbonique dégagé au temps t au poids correspondant à la perte totale théorique. Nous avons adopté une méthode de dérivation graphique basée sur la définition de l'intégrale définie d'une fonction (54). La méthode des tangentes s'est révélée beaucoup moins précise.

Les résultats sont indiqués 21 b. Les courbes semblent se déduire l'une de l'autre par translation. Autrement dit, s'il est permis d'employer ces termes pour des réactions entre solides, l'ordre de la réaction est le même, alors que la vitesse spécifique apparente varie. Celle-ci étant donnée par une relation de la forme $k = k_0 \exp(-E_a/RT)$, le « facteur de fréquence » k_0 est donc une fonction croissante de l'interface réactionnelle. (Goton (22) était arrivé à des conclusions analogues). La vitesse spécifique réelle doit donc être rapportée à l'unité de surface en jeu.

B) Influence de la température sur la vitesse de réaction.

La figure 22 a reproduit des enregistrements thermogravimétriques obtenus avec un même mélange, et pour des températures variant de 770 à 1030° C.

Il est remarquable que, quelle que soit la température, la réaction se poursuive toujours jusqu'à ce que tout le gaz carbonique se soit dégagé. La vitesse de réaction croît très vite avec la température, la durée des essais variant de 30 minutes pour 1030° C à 10 jours pour 770° C. Nous avons renoncé à mener des essais à des températures inférieures à 770° C.

Pour chaque essai, les variations de $\log \left[\frac{d}{dt} (1 - x) \right]$ sont portées en fonction de $\log (1 - x)$ (fig. 22 b et c). Au-dessus de 810° les courbes ont toujours la même allure. La partie médiane est rectiligne et de pente voisine de l'unité, comme le montre le tableau ci-dessous :

Température	Pente
1036	0,84
1000	1,06
969	1,00
940	0,98
911	1,08
880	1,35
850	1,11

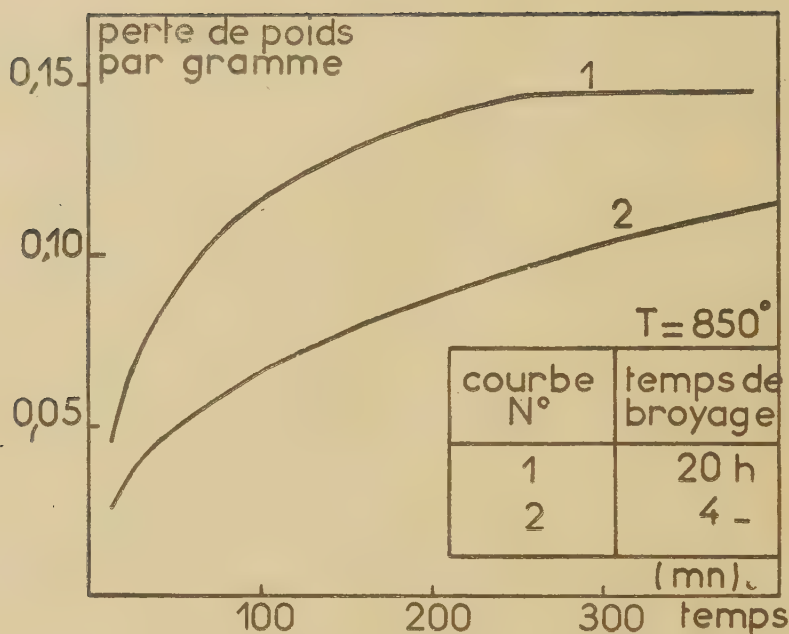


Fig. 21 a. — Influence du temps de broyage sur la vitesse de réaction

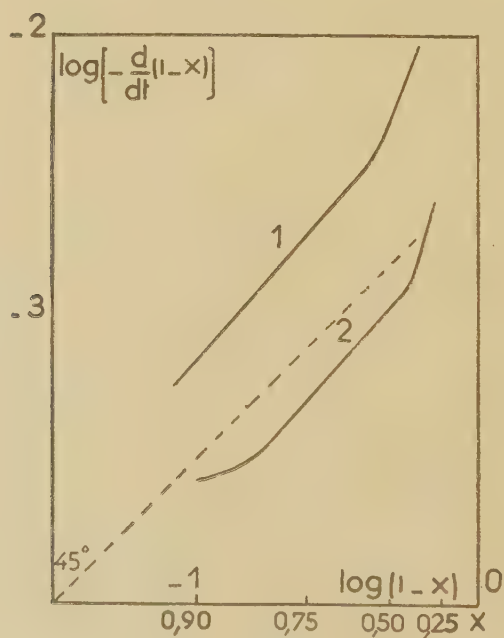


Fig. 21 b. — Courbes dérivées

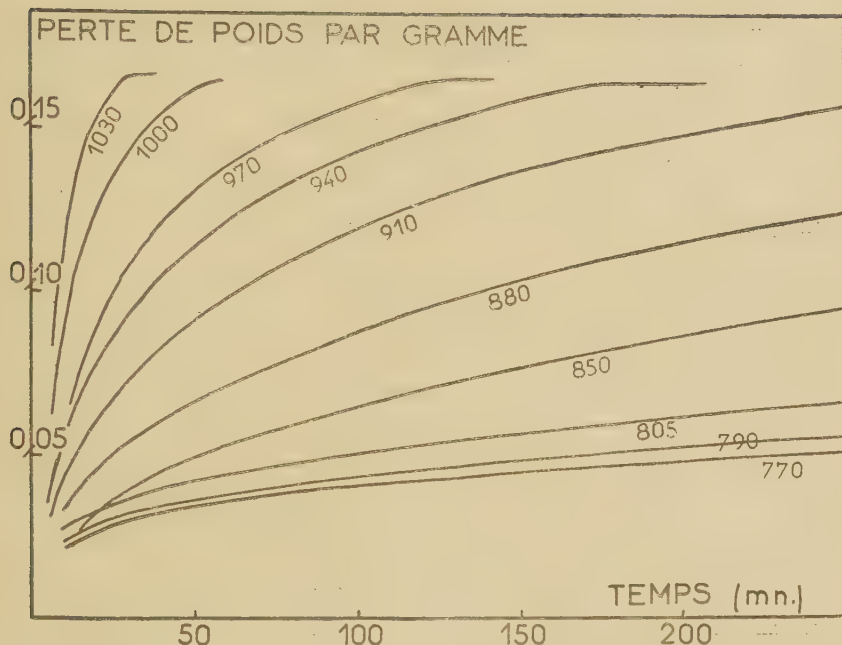


Fig. 22 a. — Influence de la température sur la vitesse de réaction.

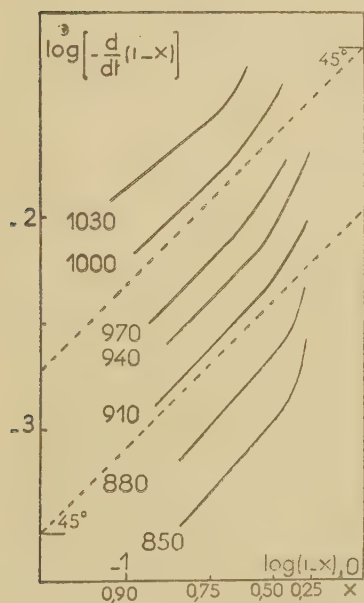


Fig. 22 b. — Courbes dérivées.
Température supérieure à 810° C.

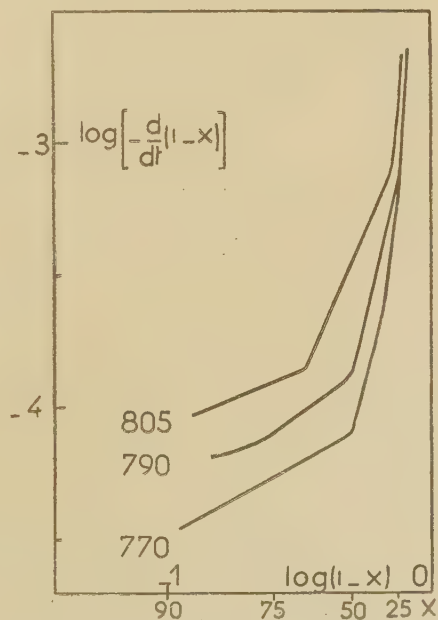


Fig. 22 c. — Courbes dérivées.
Température inférieure à 810° C.

Entre 810 et 1036° C, la réaction de perte de poids est d'ordre 1 par rapport au carbonate. La loi de vitesse s'écrit donc, sous sa forme intégrée :

$$(1 - x) = \exp (- kt) \quad (4)$$

k étant la vitesse spécifique apparente.

Comme indiqué ci-dessus, on peut admettre que k est lié à la température par une relation de la forme :

$$k = k_0 \exp (- Ea / RT) \quad (5)$$

Le diagramme donnant les variations de log k en fonction de $1/T$ doit être une droite. La figure 23 montre qu'il en est bien ainsi. D'après l'équation (5), la pente p de la droite est égale à Ea/R , Ea apparaissant comme une énergie d'activation. Pratiquement, compte tenu de ce que les courbes ont été tracées en logarithmes décimaux, et en exprimant R en calories, $Ea = 4,5747 p = 55$ kilocalories. Gottardi (20), par d'autres méthodes, indiquait 69 kilocalories, et Shinriki et Kubo (19) 58 kilocalories. Nos résultats sont donc en bon accord avec ceux des auteurs japonais.

Pour des températures inférieures à 810°, les résultats sont apparemment moins simples. La courbe de vitesse comprend deux parties rectilignes de pentes différentes (figure 22 c). Le tableau ci-dessous indique les valeurs des pentes observées. On ne peut indiquer de loi de vitesse simple.

Température (° C)	Pentes observées pour $x < 0,5$	Pentes observées pour $x > 0,5$
805	2,2	0,4
790	3	0,64
770	4	0,58

Il est dès maintenant possible de conclure valablement que la température de 810° C marque une évolution très nette de la cinétique réactionnelle, en relation avec la différence des volumes moléculaires des carbonates γ et β (40). Par contre, la deuxième transformation du carbonate de baryum ne semble pas pratiquement influencer les processus réactionnels.

C) Analyse des produits de réaction.

1°) Analyse radiocristallographique. — Les diagrammes de poudre ne révèlent, pour tous les produits de réactions isothermes, que les raies du métatitanate (figure 24). Les intensités observées croissent, toutes choses égales d'ailleurs, avec la température de réaction

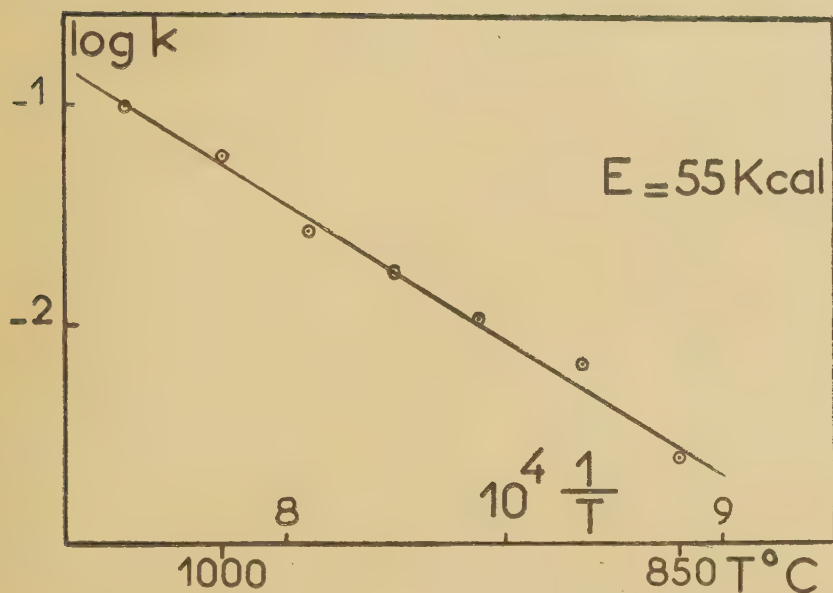


Fig. 23. — Energie d'activation de la réaction entre 810 et 1030° C.

isotherme. Le métatitanate est donc le principal composé cristallisé formé, les autres phases cristallines ne pouvant être présentes qu'en proportion très faible, certainement inférieure à 5 %. Toutefois, il est possible de détecter, sur le cliché correspondant à la température de 770° C, une faible raie à 3,07 Å, attribuable à Ba_2TiO_4 . La présence de cette phase est confirmée par les essais ci-dessous.

2°) Analyse chimique. — Les rayons X restent muets sur la nature des phases amorphes éventuellement formées en cours de réaction. Se référant aux données de Trzebiatowski (12), nous avons procédé, sur chaque échantillon à trois essais.

— Pesée de la prise, donnant TiO_2 + titanates acides, neutres, basiques.

— Extraction à l'acide chlorhydrique normal, dissolvant à froid les titanates basiques.

— Extraction à l'acide chlorhydrique 10 N. à l'ébullition. Le résidu insoluble donne TiO_2 + titanates acides.

Les résultats obtenus sont indiqués figure 25. La courbe 1 révèle que la quantité de métatitanate formé croît avec la température de réaction isotherme, conclusion confirmant les observations ci-dessus (voir 1°).

La nature des titanates basiques (courbe 2) et acides (courbe 3) a été étudiée plus spécialement sur le mélange obtenu à 850° C.

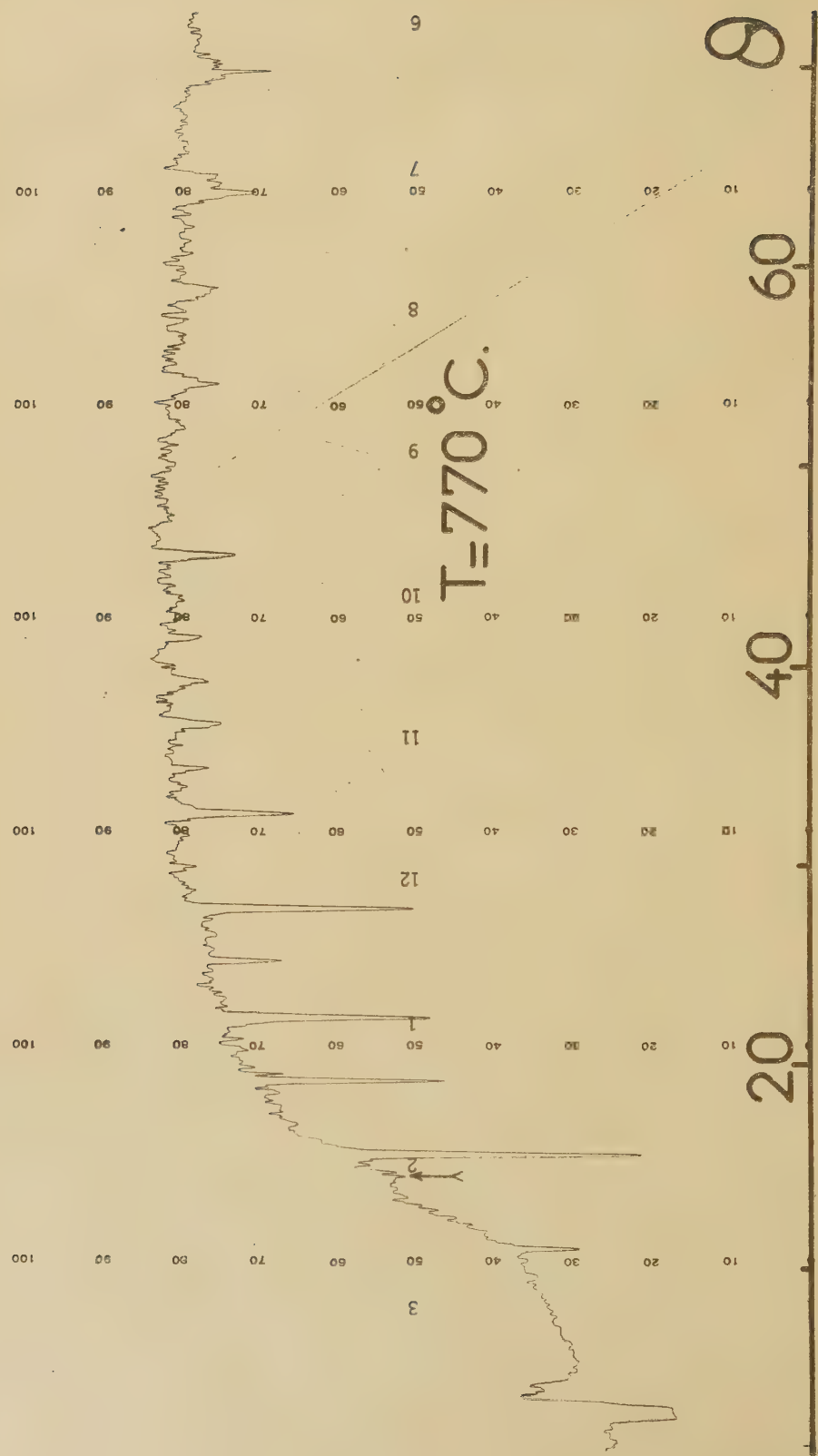


Fig. 24. — Analyse radiocristallographique des produits de réactions isothermes

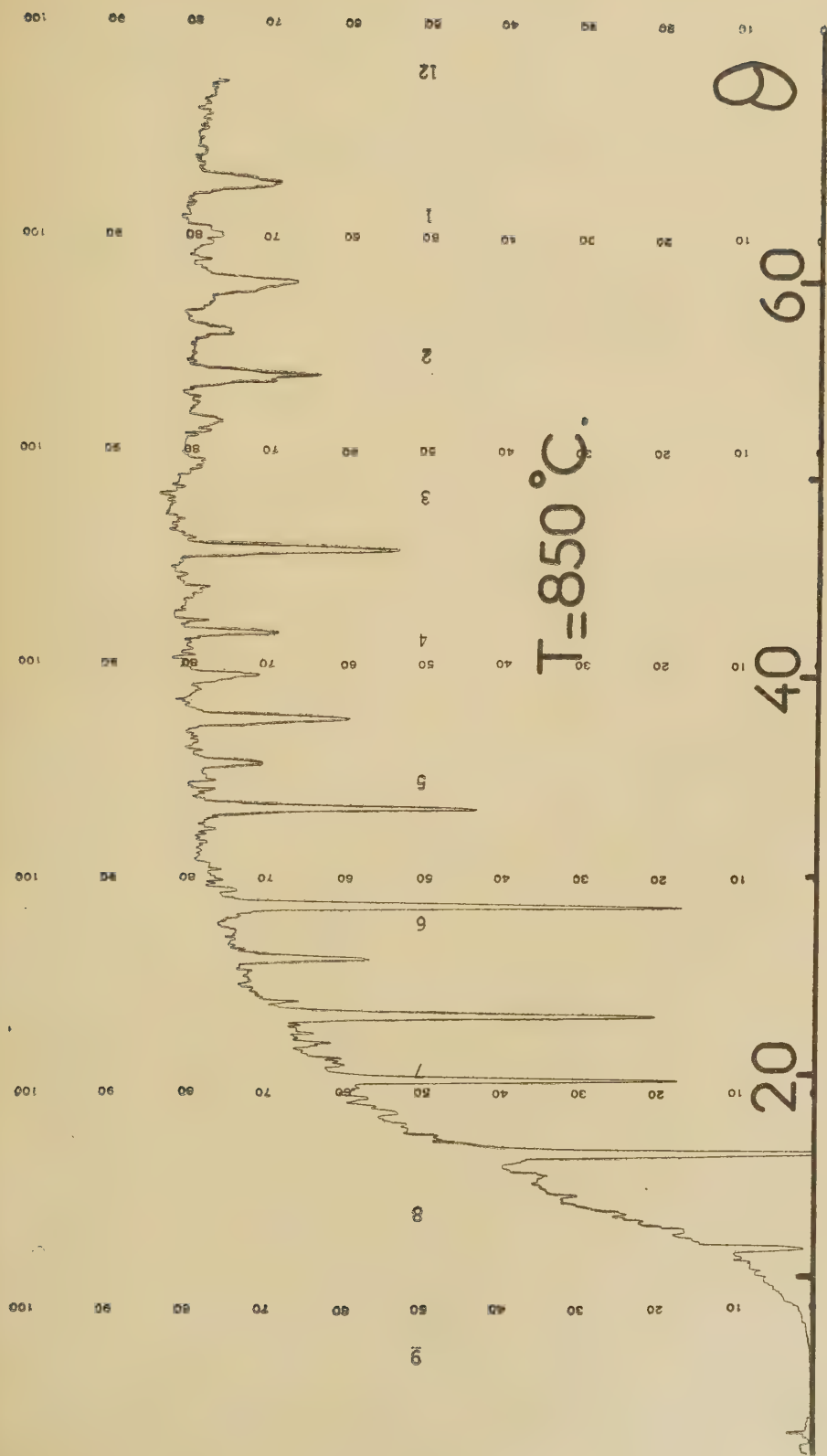


Fig. 24. — Analyse radiocristallographique des produits de réactions isothermes

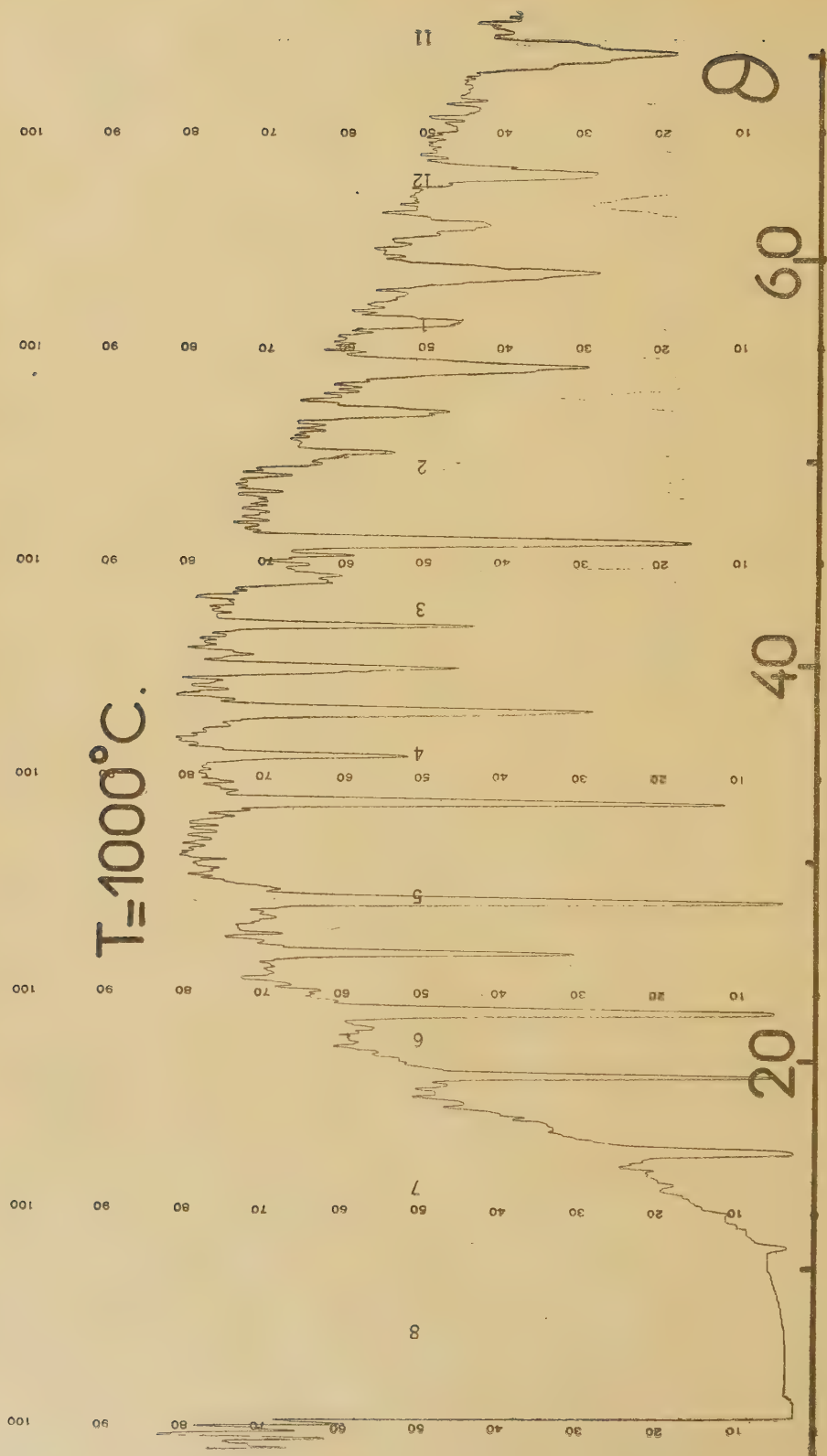


Fig. 24. — Analyse rad.cristallographique des produits de réactions isohermes

L'analyse aux rayons X du résidu d'extraction à l'acide chlorhydrique 10 N. montre qu'il s'agit essentiellement du composé BaTi_4O_9 , déjà mentionné précédemment (voir chapitre II, § E). En particulier, il est impossible de distinguer aucune raie de l'anatase, qui a donc entièrement réagi.

L'analyse chimique du liquide d'extraction à l'aide d'acide chlorhydrique normal donne également des renseignements intéressants. Un dosage colorimétrique du titane permet de calculer une teneur de 7,10 mg de TiO_2 , et un dosage gravimétrique du baryum une concentration de 52,8 mg de baryum, exprimé en sulfate. Le rapport

$$\text{Ba/Ti, soit } \frac{79,9 \times 52,8}{233,44 \times 7,10} = 2,5, \text{ indique que les titanates extraits}$$

sont bien des produits basiques, répondant à la formule $(\text{BaO})_n, \text{TiO}_2$, n variant de 2 à 3.

L'examen des courbes 2 et 3 de la figure 25 montre que ces titanates intermédiaires se forment préférentiellement à basse température. La courbe 2 indique encore que 810° semble correspondre à une modification des conditions de formation de ces titanates.

D) CONCLUSIONS.

A température constante interviennent simultanément plusieurs mécanismes. Le principal conduit au métatitanate. Des processus différents conduisent, au contraire, soit à des titanates acides, soit à des titanates basiques. Ces produits doivent-ils être considérés comme des composés intermédiaires, ou comme résultant de réactions secondaires? La nature du produit formé doit dépendre de la répartition locale du carbonate de baryum et de l'oxyde de titane, assez variable, comme le montrent les clichés de microscope électronique (voir chapitre I, § E). En ce sens, il s'agirait bien de processus secondaires.

La vitesse de la réaction principale croît avec la température et la surface de contact des réactifs. Elle dépend de la structure du carbonate de baryum, ce qui indique que la cinétique est certainement régie par un processus de diffusion en volume (« bulk diffusion ») du titane dans le réseau du carbonate, comme le supposaient Shinriki et Kubo (19). Les études suivantes précisent dans une certaine mesure quelle signification il faut donner à ces termes.

TROISIÈME PARTIE

REMARQUES CONCERNANT L'APPLICATION
DES LOIS DE LA CHIMIE DES SOLIDES
AUX SYSTÈMES ÉTUDIÉS

I. — INTRODUCTION

Les études précédentes conduisent à deux conclusions principales concernant la réaction entre l'oxyde de titane et le carbonate de baryum :

a) Le métatitanate BaTiO_3 se forme en premier. Cette conclusion est en accord avec les études antérieures du même système (16), (1). A 715°C apparaît un maximum de réactivité. Or cette température est très proche de la température de Tammann du carbonate de baryum (735°C).

b) Par contre, 810°C semble marquer, non un maximum de réactivité, comme le ferait prévoir la règle d'Hedvall, mais une séparation entre deux domaines de température où les réactifs présentent une affinité mutuelle différente.

Nous avons cherché s'il était possible de confirmer, et si possible d'interpréter ces conclusions par l'étude d'autres systèmes analogues.

II. — REMARQUES SUR LES TEMPERATURES DE TAMMANN

L'augmentation de réactivité chimique observée à 715°C doit être attribuée à une labilité accrue d'un des réactifs en présence, plus vraisemblablement du carbonate de baryum.

A une température suffisamment élevée, les ions d'un réseau sont doués de mobilité.

Rappelons que le coefficient de diffusion D est lié au carré du déplacement moyen x de l'élément migrant par la relation due à Einstein $x^2 = 2 Dt$, t étant le temps. Comme le notent Flügge et Zimens (55), à la température de Tammann, les constantes d'auto-diffusion sont telles que, pendant des durées convenables (10 secondes à 10 minutes), un élément de réseau se déplace en moyenne d'une constante réticulaire. Cette remarque justifie la dénomination de « température de déplacement » (Platzwechseltemperatur) employée par ces auteurs.

1°) *Température de Tammann et conductibilité électrique.*

Le carbonate de baryum étant un composé cristallin parfaitement stoechiométrique, il est logique d'admettre qu'à haute température il ne puisse manifester qu'une conductibilité ionique. Les essais suivants ont pour but de montrer que la « température de déplacement » marque une variation brusque des propriétés électriques de ce composé.

Le matériau employé précédemment se prête difficilement à des mesures de conductibilité. Il nous a été impossible, en particulier, de préparer par frittage un échantillon présentant des propriétés mécaniques convenables. La réversibilité de la transformation structurale $\gamma \rightarrow \beta$ provoque vraisemblablement des tensions internes importantes lors du refroidissement et est considérée comme responsable, au moins en partie, des difficultés rencontrées. Nous avons tenté d'obtenir des monocristaux par refroidissement très lent de carbonate de baryum dissous dans un mélange équimoléculaire de chlorure de sodium et de chlorure de potassium (56). Des lamelles plates de quelques millimètres ainsi obtenues n'ont pas été jugées de dimensions suffisantes. Les essais ultérieurs menés avec des vitesses de refroidissement plus faibles ont été abandonnés à cause de la volatilité et des propriétés corrosives des chlorures à haute température.

Nous nous sommes donc contentés d'étudier de la withérite naturelle dont le Laboratoire de Minéralogie de Paris a bien voulu nous fournir un échantillon. L'impureté principale est le strontium, à une concentration de l'ordre de 3 %. La méthode de dosage a été indiquée précédemment, ainsi que les faibles changements de propriétés physiques provoqués par le strontium.

Un petit bloc parallélépipédique, de $3 \times 3 \times 4$ mm a été taillé, deux faces opposées étant rendues aussi parallèles que possible, puis métallisées par vaporisation de platine. La résistance R de cet échantillon a été mesurée à l'aide d'un pont (voir partie expérimentale).

La loi de Rasch-Hinrichsen (36), pour un solide ne subissant aucune transformation, s'exprime par la relation :

$$\log r = A + B/T \quad (1)$$

A, B sont des constantes.

r = résistivité

T = température absolue.

La figure 26 indique les variations de $\log R$ en fonction de $1/T$, pour l'échantillon décrit ci-dessus. La résistivité r du matériau étant proportionnelle à R , la courbe représente les variations de $\log r$, à une translation près. Le diagramme comporte deux droites se coupant pour une température de 750°C . Le maximum de réactivité chimique s'observe à 715°C . La température de déplacement calculée à partir de la température absolue de fusion est de 733°C .

Il paraît justifié d'identifier ces trois températures. En effet, l'écart entre 715 et 733°C est attribuable à l'imprécision des mesures d'analyse thermique. Par contre, l'indétermination sur la température de 750°C est certainement inférieure à 17°C (voir partie expérimentale).

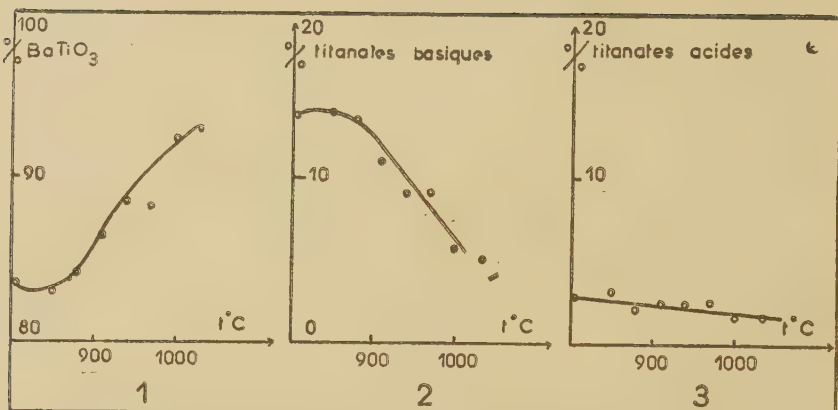


Fig. 25. — Analyse chimique des produits de réactions isothermes.

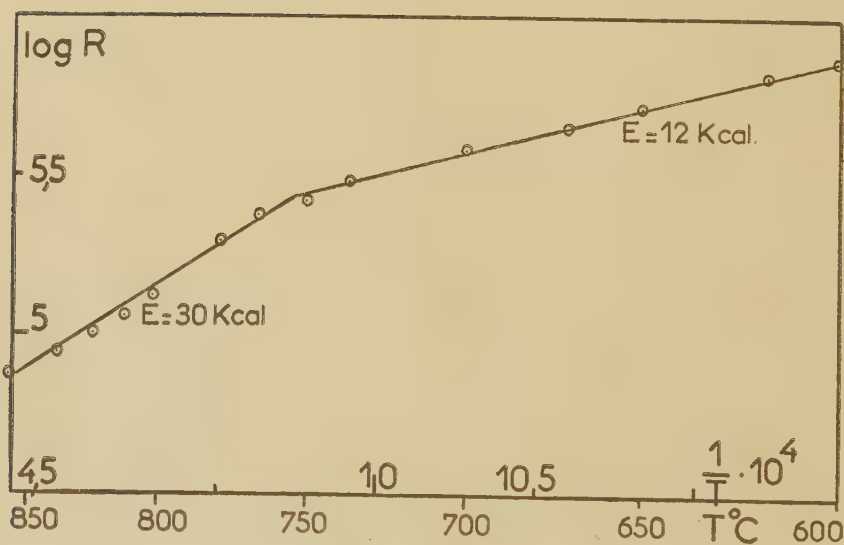


Fig. 26. — Variation de la résistance d'un cristal de whitellite en fonction de la température.

tales). Il n'est pas possible d'invoquer un retard dû à une vitesse de chauffe excessive, celle-ci étant choisie précisément égale à celle employée lors des mesures d'analyse thermique et thermogravimétrique. Il faut admettre que la température de Tammann du cristal est supérieure à celle du matériau en poudre.

2°) *Interprétation par la théorie des défauts de réseau.*

Le carbonate de baryum paraît susceptible de présenter 3 types de défauts de réseau :

— défauts de Frenkel, dus au passage d'ions en position interstitielle, un tel défaut comprenant un ion interstitiel accompagné d'une lacune ;

— défauts de Schottky, ou couples de lacunes positives et négatives (le terme de trou devant être réservé, suivant la terminologie anglo-saxonne, à certains défauts électroniques du réseau).

— atomes étrangers provenant d'impuretés (57).

La conductibilité du matériau étudié est attribuable principalement aux défauts de Frenkel. En effet, les ions Sr^{++} incorporés remplacent certains ions Ba^{++} , mais occupent des positions normales dans le réseau, les carbonates de baryum et strontium étant isomorphes. Les ions Sr^{++} étant bivalents ne peuvent d'autre part être responsables de propriétés semi-conductrices.

L'importance relative des défauts de Frenkel et Schottky est évaluée en considérant l'ordre de grandeur des énergies de polarisation E_p anioniques et cationiques, ces grandeurs jouant ici un rôle analogue au « coefficient de solvatation » des ions en solution aqueuse (58).

Si e est la charge de l'ion considéré, a son rayon ionique, ϵ la

$$\text{constante diélectrique du cristal, } E_p = - \frac{e^2}{a} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right)$$

La rayon ionique de l'ion carbonate CO_3 est très supérieur à celui de l'ion Ba^{++} , et le carbonate de baryum possède une constante diélectrique relativement importante, égale à 8,5 d'après Schupp (59). E_p est beaucoup plus grande pour l'anion et les défauts de Frenkel sont prépondérants. Autrement dit, la conductibilité est due principalement à des ions Ba^{++} en position interstitielle. Naturellement, il serait nécessaire pour le vérifier de mesurer les nombres de transport de Ba^{++} et CO_3^- .

Dans ces conditions, la conductibilité est liée à la température par une relation de la forme :

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[- \frac{U + 1/2 W}{KT} \right] \quad (2)$$

où $\sigma = 1/r =$ conductibilité.

$\sigma_0 =$ constante.

$K =$ constante de Boltzman.

$W =$ énergie nécessaire à la création d'un défaut de Frenkel.

$U =$ barrière de potentiel correspondant à la migration d'un tel défaut.

$$(2) \text{ peut s'écrire : } \sigma = \sigma_0 \left[\exp \left(- \frac{U}{KT} \right) \right] \left[\exp \left(- \frac{W}{2KT} \right) \right] \quad (2')$$

$\exp (-W/2KT)$ est un facteur relatif au nombre de défauts de réseau, $\exp (-U/KT)$ étant relatif à leur mobilité (60). La loi de Rasch-Hinrichsen se déduit immédiatement de (2) :

$$1/r = \sigma_0 \exp (E/KT) \text{ avec } E = U + 1/2 W$$

$$\log r = [\text{Log } (1/\sigma_0) + E/KT] \quad (1/M)$$

Donc, dans (1) :

$$A = (1/M) \text{ Log } (1/\sigma_0) \text{ où } M = \log e = 0,43429$$

$$B = KM$$

Selon Flügge et Zimens (55), la température de Tammann Θ est celle à laquelle le degré d'établissement des défauts de réseau correspond à l'état d'équilibre. Il en résulte qu'à une température supérieure à Θ , un faible changement de température est suivi d'un réajustement rapide de l'équilibre, alors qu'à une température inférieure à Θ , le réajustement exige un temps notable. L'équilibre est dit « gelé » et dans cette région, les changements de température n'ont pas d'effet sur le nombre de défauts. [Θ coïncide donc avec la température de « dégel » de Jost (61)]. Le facteur $\exp (-W/2KT)$ de (2') doit être remplacé par $\exp (-W/2KT_0)$, T_0 dépendant de « l'histoire thermique » du cristal (55).

$$(2') \text{ devient : } \sigma = \sigma_0 \exp (W/2KT_0) \exp (-U/KT)$$

$$\sigma = \sigma'_0 \exp (-U/KT) \quad (3)$$

$$\text{avec } \sigma'_0 = \sigma_0 \exp (W/2KT_0)$$

σ obéit donc aux relations (2) ou (3) suivant que T est inférieur à Θ ou T supérieur Θ . Il n'est donc pas étonnant que Θ marque un changement brusque dans la conductibilité du cristal.

3°) Température de Tamman et diffusion dans les solides.

A des températures supérieures à Θ , il existe une relation simple entre la conductibilité d'un cristal et les constantes d'autodiffusion de ses ions.

Considérons un cristal ionique dont la conductibilité soit uniquement due à un ion a (si ta est le nombre de transport de a , $ta = 1$). Le coefficient d'autodiffusion de A sera, d'après la relation de Nernst-Einstein (60) :

$$D = (KT/Ne^2) \sigma \quad (4)$$

où N = nombre d'Avogadro.

e = charge de l'électron.

K = constante de Boltzman.

Il est évident qu'une variation brusque de σ entraînera une variation de D . On doit donc s'attendre à ce que Θ sépare deux domaines de température où les processus d'autodiffusion soient différents.

De plus, Θ modifie également les processus d'hétérodiffusion. Gregory et Moor bath (62), ainsi que Cook (63) et Schroder (64) ont étudié la diffusion du thoron dans différents oxydes métalliques. Les courbes reproduites figure 27 présentent un point anguleux à des températures correspondant à des fractions de la température absolue de fusion voisines de un demi. Il paraît donc normal qu'une réaction chimique régie par un processus quelconque de diffusion à travers ces oxydes soit également modifiée au voisinage de Θ . C'est une des raisons pour lesquelles nous identifions les trois températures (715, 733 et 750° C) à la température de Tammann, soit 733° C.

Conclusion. — Nous pouvons résumer les propriétés de Θ en admettant comme hypothèse de départ qu'elle influe, d'une façon générale, sur les processus de diffusion dans les solides, ce qui implique :

- a) les processus d'hétérodiffusion ;
- b) les réactions chimiques régies par une diffusion à travers le cristal ;
- c) les processus d'autodiffusion, et donc de conductibilité électrique, d'après la relation de Nernst-Einstein.

4°) Remarques.

a) La température Θ (au sens de Jost, c'est-à-dire la température de « dégel » des défauts du réseau) coïncide pour les oxydes avec la température $T_f/2$ définie par Tammann. Il n'en est pas de même pour d'autres cristaux. La conductibilité du chlorure de sodium par

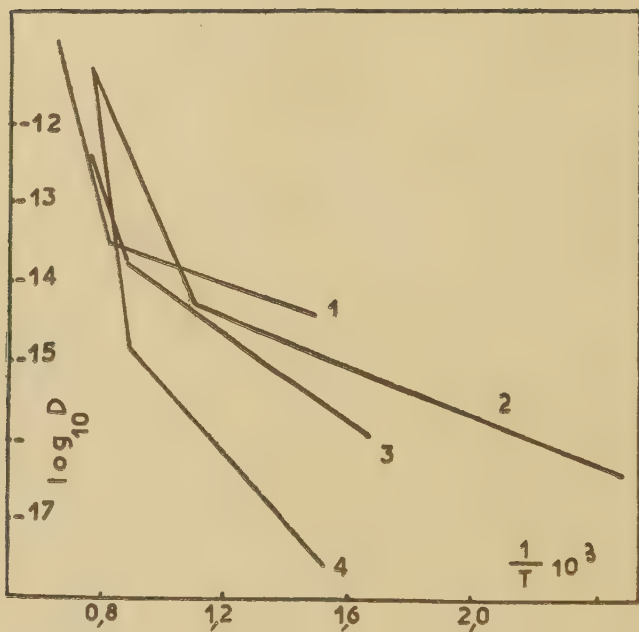


Fig. 27. — Diffusion du thoron dans les oxydes métalliques.

1) Al_2O_3 (Gregory et Moorbath).

2) Fe_2O_3 (Cook).

3) Cr_2O_3 (Cook).

4) TiO_2 (Schroder).

exemple change brusquement vers 560° C (65) alors que sa température de fusion est de 800° C, ce qui correspond à $T_f/2 = 537^\circ \text{K}$, soit 264° C.

Il importe peut-être de distinguer une « température de Jost » T_j et une « température de Tammann » $T_t = T_f/2$, et il serait particulièrement intéressant de savoir laquelle des deux est à relier à la réactivité chimique. Il ne serait pas surprenant que ce soit la première.

Hedvall (67) note que les réactions du type :



débutent à la température où apparaît la conductibilité électrolytique.

De plus, les récents travaux de Barnes (66) montrent que la diffusion d'un atome aussi petit que l'hélium à travers un réseau de cuivre nécessite obligatoirement la présence d'une lacune. La création d'un plus grand nombre de lacunes à la température T_j favoriserait la diffusion des individualités chimiques, donc la réactivité.

Toutefois, dans les systèmes étudiés, $T_j = T_t$, et nous n'avons pas tenu compte de la distinction signalée ci-dessus.

b) Le coefficient d'autodiffusion est lié à la température par une relation de la forme $D = D_0 \exp(-E/KT)$, D étant une constante ne dépendant pas de la température. Donc, d'après la relation de Nernst-Einstein, $\sigma = (\text{Ne}^2/KT) D_0 \exp(-E/KT) = 1/r$, d'où $\text{Log } r = \text{Log} [(KT/\text{Ne}^2) D_0] + E/KT$ (5)

Donc dans (1) : $A = 1/M \text{ Log} [(KT/\text{Ne}^2) D_0]$.

Notons à ce propos que la loi de Rasch-Hinrichsen (1) apparaît comme une loi approchée, puisque sa constante A dépend de la température. En fait, T n'intervient que par son logarithme. A varie peu, ce qui justifie l'approximation.

Pour un cristal dont la conductibilité est due à la diffusion d'un cation, la relation (5) donne un moyen de mesurer l'énergie d'activation E du processus d'autodiffusion du cation. Il suffit de mesurer sa résistance à des températures supérieures à la température de déplacement Θ et de porter sur un graphique les variations de $\log(r/T)$ en fonction de $1/T$. La droite obtenue aura une pente p égale à E/KM , d'où, en exprimant K en calories :

$$E = 4,5757 \cdot 10^{-3} \cdot p \text{ kilocalories par mole.}$$

Pour le carbonate de baryum, à des températures supérieures à 750° C, l'énergie d'activation correspondant à la diffusion des ions Ba^{2+} est voisine de 30 kilocalories par mole.

III. IMPORTANCE RELATIVE DES TEMPERATURES DE TAMMANN LORS D'UNE REACTION ENTRE DEUX SOLIDES

Nous avons recherché si le carbonate de baryum manifestait à 715° C une réactivité notable vis-à-vis d'autres oxydes de la série du titane, soit ZrO_2 , HfO_2 , ThO_2 .

Nous avons eu recours à l'analyse thermique différentielle, en modifiant légèrement l'appareillage, de façon à pouvoir mener des essais jusqu'à 1400° C. L'isolement des couples, en particulier, doit être particulièrement soigné.

La figure 28 reproduit les diagrammes obtenus, en employant la même technique que précédemment, pour les systèmes :

- | | |
|----------------------|--------------------------|
| (1) $TiO_2 + BaCO_3$ | courbe 1 de la figure 30 |
| (2) $ZrO_2 + BaCO_3$ | courbe 2 de la figure 30 |
| (3) $HfO_2 + BaCO_3$ | courbe 3 de la figure 30 |
| (4) $ThO_2 + BaCO_3$ | courbe 4 de la figure 30 |

le temps de broyage étant choisi égal à 20 heures environ.

Pour le système (4), des températures très élevées sont nécessaires pour que se manifestent les premiers phénomènes thermiques. La température de 1320° C (courbe 4, figure 28) est voisine de la température de Tammann de l'oxyde ThO_2 (1388°). L'analyse radio-cristallographique des produits de réaction révèle la présence, à côté de carbonate de baryum et d'oxyde thorium n'ayant pas réagi, du thorate cubique $BaThO_3$ déjà préparé et étudié par Hoffmann (68) (figure 30 c). Le paramètre de maille a été trouvé égal à 4,484 Å, valeur voisine de celle indiquée par cet auteur (4,489 Å).

Le système (2) réagit à des températures plus basses. En effet, le phénomène thermique le plus net apparaît à 1170° C (figure 28, courbe 2), température proche de la température de Tammann de l'oxyde ZrO_2 (1221°). Le produit de réaction est le zirconate $BaZrO_3$ (figure 30 a). Ce composé possède la structure perovskite idéale (Megaw (69)) avec un paramètre de maille de 4,181 Å. Nos clichés correspondent effectivement à un composé cubique ayant pour paramètre 4,179 Å.

Partant des résultats précédents, il semble logique d'admettre que, lors d'une réaction entre solides, il soit nécessaire d'atteindre la température de Tammann du composé le plus réfractaire pour observer un accroissement notable de réactivité.

L'étude du système $HfO_2 + BaCO_3$ montre que cette généralisation est trop hâtive. Malgré la très grande similitude des éléments Hf et Zr, l'oxyde d'hafnium présente apparemment un comportement singulier. Bien que sa température de Tammann soit supérieure à



Fig. 28. — Réaction entre le carbonate de baryum et les oxydes de la série du titane.

- 1) Système $\text{BaCO}_3 - \text{TiO}_2$.
- 2) Système $\text{BaCO}_3 - \text{ZrO}_2$.
- 3) Système $\text{BaCO}_3 - \text{HfO}_2$.
- 4) Système $\text{BaCO}_3 - \text{ThO}_2$.

celle de l'oxyde ZrO_2 , il réagit avec le carbonate de baryum à des températures plus basses et, à 1270°C , la réaction chimique a eu lieu entièrement. L'analyse thermique différentielle révèle en effet sur la courbe 3 de la figure 28 un maximum de vitesse de cette réaction à 900°C . Le produit formé est le hafnate BaHfO_3 (figure 30 b), composé cubique signalé par Pepinsky (70), qui indique comme paramètre maille $a_0 = 4,173 \text{ \AA}$. La valeur calculée à partir de nos diagrammes est égale à $4,169 \text{ \AA}$. BaHfO_3 et BaZrO_3 ont donc une structure presque identique.

Interprétation. — Le tableau ci-dessous montre que les oxydes de zirconium, hafnium et thorium ont une température de Tammann voisine, nettement plus élevée que celle de l'oxyde de titane.

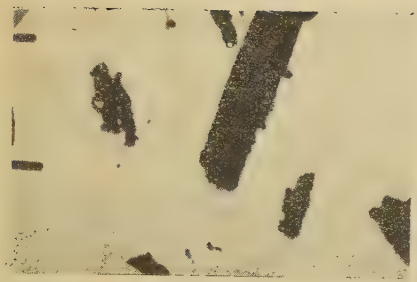
Eléments	Poids atomique	Rayon ionique (71) ($\text{\AA}$)	Temp. Tammann de l'oxyde	Dimension des grains d'oxyde ($\text{\AA}$)	Phénomènes Thermiques principaux
Ti	47,9	0,64	690°C	10^3 (fig. 12 b)	1170°C
Zr	91,2	0,77	1221°C	10^5 (fig. 29 a)	715°C
Hf	178,6	0,74	1270°C	10^2 (fig. 29 b)	900°C
Th	232,05	1,10	1355°C	10^3 (fig. 29 c)	1320°C

Il est possible d'interpréter leur différence de comportement vis-à-vis du carbonate de baryum en ne considérant la température de Tammann que comme un des nombreux facteurs régissant la réactivité. Ce facteur étant sensiblement constant pour les trois oxydes HfO_2 , ZrO_2 , ThO_2 , d'autres paramètres sont susceptibles d'intervenir de façon prépondérante, en particulier la grosseur des grains.

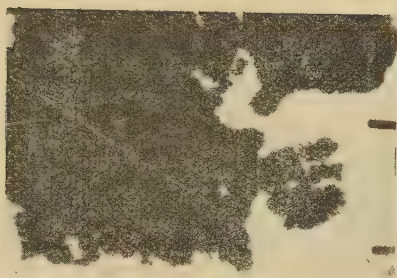
Les rayons ioniques de l'hafnium et du zirconium sont égaux à 5 % près, ce qui explique l'isomorphie des oxydes ZrO_2 et HfO_2 . Les paramètres de ces deux mailles monocliniques indiqués ci-dessous sont voisins.

HfO_2 (72)	ZrO_2 (73)
$a = 5,12 \text{ \AA}$	$a = 5,21 \text{ \AA}$
$b = 5,18 \text{ \AA}$	$b = 5,26 \text{ \AA}$
$c = 5,25 \text{ \AA}$	$c = 5,37 \text{ \AA}$
$\beta = 98^\circ$	$\beta = 80^\circ 32'$

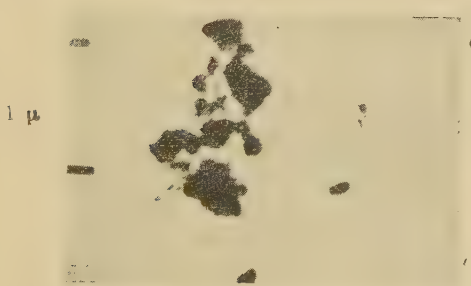
Toutefois, les clichés X des deux oxydes que nous avons utilisés ne sont pas identiques, les raies de l'oxyde d'hafnium étant nettement plus larges que celles de l'oxyde de zirconium, ce qui suppose des cristallites plus petits. Le microscope électronique permet d'évaluer



a) ZrO_2 . X 15 000



b) HfO_2 . X 15 000



c) ThO_2 . X 15 000

Fig. 29. — Aspect microscopique d'oxydes de la série du titane.

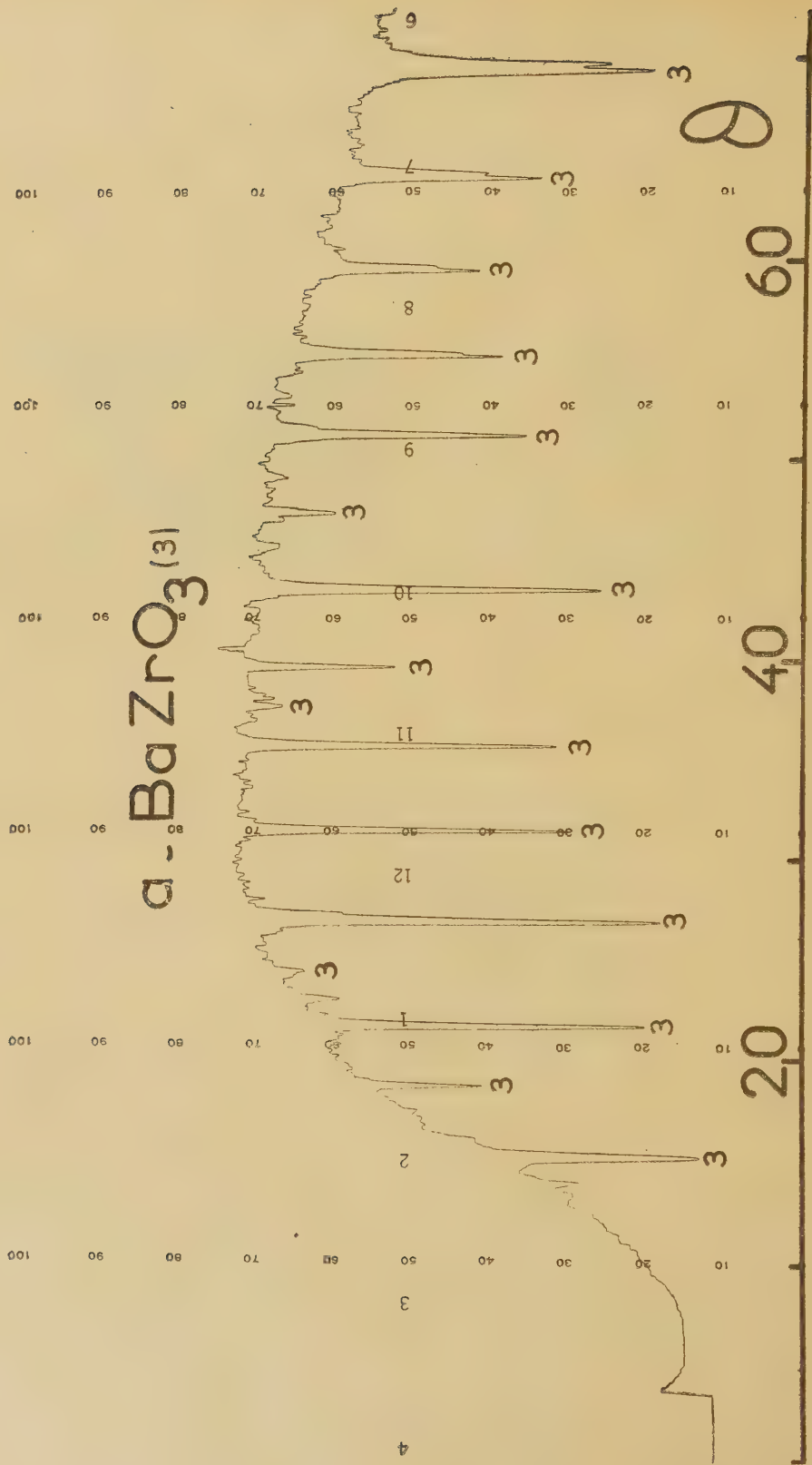


Fig. 30. — Analyse radiocristallographique des produits de réaction

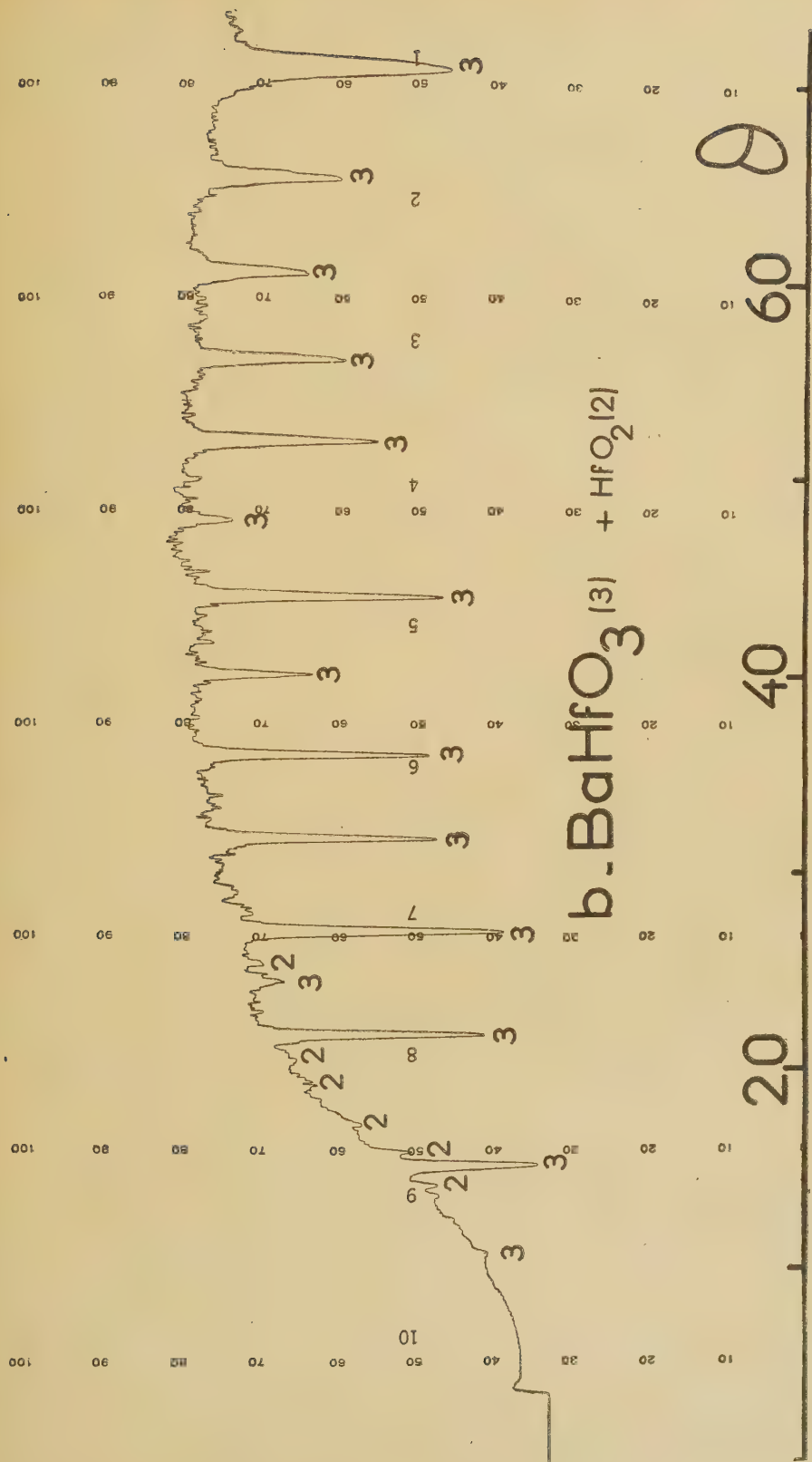


Fig. 30. — Analyse radiocristallographique des produits de réaction

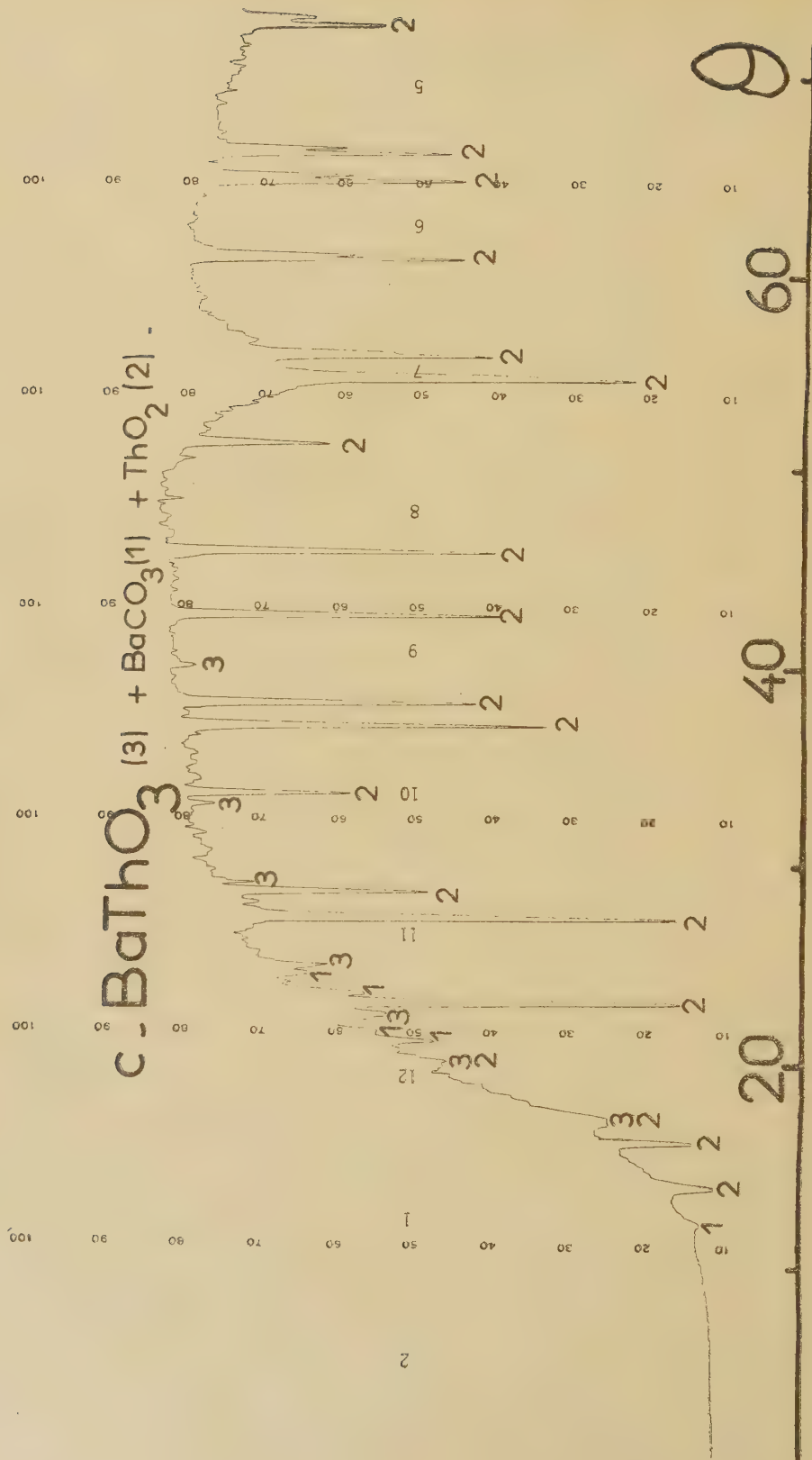


Fig. 30. — Analyse radiocristallographique des produits de réaction

grossièrement la dimension des grains de ces deux composés. L'oxyde ZrO_2 a un aspect analogue au carbonate de baryum. Il se présente sous forme d'aiguilles de quelques microns de longueur, comme le montre le cliché a) de la figure 29. L'oxyde d'hafnium, au contraire, apparaît sous forme d'amas de grains minuscules dont les dimensions sont de l'ordre de 100 Å, soit 10^3 fois plus petites que celles des grains d'oxyde de zirconium (figure 29 b).

La différence des courbes 2 et 3 de la figure 28 est donc attribuable principalement à une variation de l'interface réactionnelle. Il est vraisemblable qu'une diminution de la taille des grains de l'oxyde de zirconium se traduirait par un accroissement progressif de l'effet thermique apparaissant à 905° C, sur la courbe 2, au détriment du pic à 1170° C.

La température de Tammann apparaît donc, au même titre que les températures de transformations structurales, comme un facteur susceptible de modifier la réactivité d'un solide et de marquer, sous certaines conditions, un changement notable de vitesse de réaction.

IV. EFFET HEDVALL LORS DES REACTIONS ENTRE L'OXYDE DE TITANE ET LES CARBONATES ALCALINOTERREUX

Comme indiqué précédemment, lors de la réaction entre l'oxyde de titane et le carbonate de baryum, l'effet endothermique observable à 810° est attribuable pour une large part à la transformation structurale du carbonate (2^e partie, chapitre II, § D). La différence de réactivité marquée par cette température est attribuable à la différence des volumes moléculaires des phases gamma et bêta du carbonate. Mais il n'est pas possible de parler d'un effet Hedvall, c'est-à-dire d'un accroissement temporaire de la réactivité due au désordre du réseau. Nous avons recherché si le système oxyde de titane-carbonate de strontium présentait le même comportement. Les essais ci-dessous montrent qu'il n'en est rien.

1°) *Propriétés du carbonate de strontium.*

Ce composé est isomorphe du carbonate de baryum. Toutefois, les domaines de stabilité des différentes variétés polymorphiques sont sensiblement différents. La phase orthorhombique est stable jusqu'à 912° C, température à laquelle elle se transforme en phase hexagonale (40). La température de décomposition thermique est plus faible que pour le carbonate de baryum et voisine de 1340° C (74). Le point de fusion, égal à 1497° C (74) correspond à une température de Tammann de 612° C.

Certaines de ces données ont été confirmées par l'analyse thermique différentielle (figure 31, courbe 2). Les températures de transformation lues sur notre courbe sont de 910 et 1300° C. De plus, un faible pic endothermique à 1230° C marque, assez vraisemblablement, la transition de la phase hexagonale en phase cubique, cette dernière variété ne pouvant exister qu'à très haute température (40). Malheureusement, les transformations du carbonate de strontium étant réversibles, il faudrait disposer, pour confirmer cette hypothèse, d'une chambre de rayons X pouvant fonctionner sous pression de gaz carbonique, et pourvue d'un dispositif de chauffage particulier.

2°) Réaction entre carbonate de strontium et oxyde de titane.

Du carbonate de strontium Merck contenant comme impureté principale 0,1 % de calcium est mélangé avec le même oxyde de titane que précédemment. Le mélange des poudres examiné au microscope électronique se présente sous forme de fines aiguilles de carbonate de strontium d'environ 5 microns de longueur et 0,5 micron de largeur, entourées de sphérules d'oxyde de titane de 0,1 micron de diamètre.

La figure 31 reproduit, outre les diagrammes d'analyse thermique différentielle obtenus pour chacun des réactifs pris isolément (courbes 1 et 2), des enregistrements réalisés en montée linéaire de température de 10 degrés par minute, pour des mélanges broyés respectivement 1 et 15 heures (courbes 3 et 4).

Les processus réactionnels n'ont pas été dépouillés entièrement, mais aboutissent à la formation du métatitanate SrTiO_3 , cubique à la température ambiante, et dont le diagramme de diffraction X est déjà connu. Ils se manifestent principalement par un large pic endothermique dont le minimum correspond sensiblement au point de transformation du carbonate de strontium. L'analyse thermogravimétrique du produit broyé 15 heures indique un point d'inflexion, donc un maximum de vitesse, pour la même température (figure 32).

Il semble donc bien que, dans le cas présent, la règle d'Hedvall soit exactement applicable. Bien que les ions Sr^{++} et Ba^{++} aient des rayons ioniques voisins (42) et des masses comparables ($\text{Ba} = 137,37$; $\text{Sr} = 87,62$), le mécanisme des réactions intervenant entre leur carbonate et l'oxyde de titane est différent. Toutefois, dans le système carbonate de baryum-oxyde de titane, la température de Tammann de l'oxyde (683°) est inférieure à celle du carbonate (733°), alors qu'elle lui est supérieure pour le présent système (température de Tammann de $\text{SrCO}_3 = 612^\circ$).

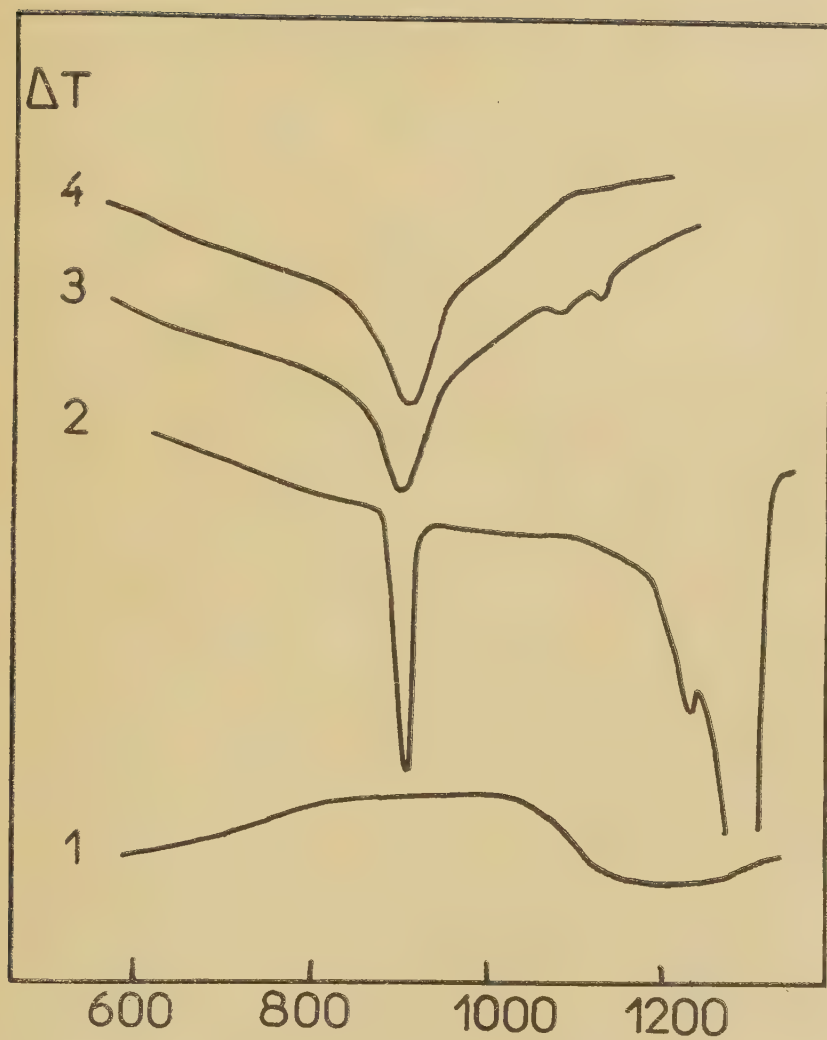


Fig. 31. — Analyses thermiques différentielles. Système TiO_2 - SrCO_3 .

3°) Effet Kirkendall.

Il est admis que les réactions entre solides sont régies par des processus complexes de diffusion. Bien que ceux-ci ne soient pas clairement interprétés, de nombreux auteurs ont montré que lorsque deux solides se combinent, le produit de leur réaction a souvent tendance à se localiser préférentiellement au sein de l'un des réactifs (76). Il s'agit en somme d'un effet Kirkendall en système polyphasé (75).

Trzebiatowski (12), ayant mis en contact une pastille d'oxyde de titane et une pastille de carbonate de baryum, a nettement caractérisé des excroissances « en forme de champignon » ayant tendance à se propager dans la pastille de carbonate. La même technique appliquée au système carbonate de strontium-oxyde de titane, à des températures de 1100° C environ, donne le résultat inverse. Pratiquement, du carbonate de strontium et de l'oxyde de titane sont comprimés ensemble dans la même matrice, les deux réactifs étant séparés par une mince toile de platine. La double pastille ainsi obtenue est chauffée une nuit à la température désirée, à l'aide du four à baguettes chauffantes décrit précédemment. Les deux demi-pastilles, une fois refroidies à la température ordinaire, se séparent facilement, grâce à la présence de la toile. Un premier essai consiste à gratter la surface de carbonate ayant été en contact avec la toile, à dissoudre la prise dans de l'acide chlorhydrique bouillant, et à rechercher l'ion titane. Le résultat est strictement négatif. La même opération répétée sur la pastille d'oxyde permet par contre de caractériser nettement l'ion Ti^{4+} , l'eau oxygénée donnant naissance à une coloration rosée due à la formation d'acide pertitanique. Une partie de l'oxyde s'est donc transformée en titanate. De plus, les ions sulfate donnent lieu à un précipité ou du moins à un trouble blanc, surtout en présence d'alcool, indiquant ainsi la présence d'ions Sr^{++} dans la solution chlorhydrique.

Sans qu'il soit possible de tirer aucune conclusion générale, il apparaît donc que l'effet Hedvall ne serait observable que sous certaines conditions en rapport, dans le cas présent, avec le sens de l'effet Kirkendall.

Les conclusions précédentes peuvent se résumer en admettant que la vitesse d'une réaction entre deux solides est régie principalement par les processus de diffusion. Tout facteur influant sur la vitesse de diffusion — grosseur des grains, surface de contact des réactifs, rayons des ions migrants, température, changement de structure des réactifs, points de Tamman — influera sur la vitesse de réaction, l'effet global étant généralement complexe.

Remarque importante.

Comme le note Le Claire (77), l'existence d'un effet Kirkendall est un argument très fort en faveur d'un mécanisme de diffusion par lacunes. L'observation d'un tel effet lors des réactions entre l'oxyde de titane et le carbonate de baryum est en accord avec les hypothèses avancées au chapitre II (4°, remarque a).

La vitesse de réaction doit être conditionnée plus ou moins directement par le nombre de lacunes des réseaux à la température de l'expérience.

V. — UTILISATION DU SCHEMA DE WAGNER

La connaissance des processus élémentaires de diffusion ne manquerait pas d'être précieuse à une meilleure compréhension des réactions entre solides. Nous nous sommes contentés d'un schéma très simplifié.

La nature des particules migrantes prête à discussions. Certains auteurs admettent la diffusion d'individualités chimiques chargées. Cette hypothèse est séduisante car elle rappelle les processus des réactions en solution aqueuse entre électrolytes forts, régies par la diffusion d'anions et de cations, éventuellement plus au moins hydratés. La difficulté consiste à concilier la diffusion d'ions chargés avec la neutralité électrique du cristal.

Le schéma adopté par Wagner (78) pour calculer la vitesse de la réaction :

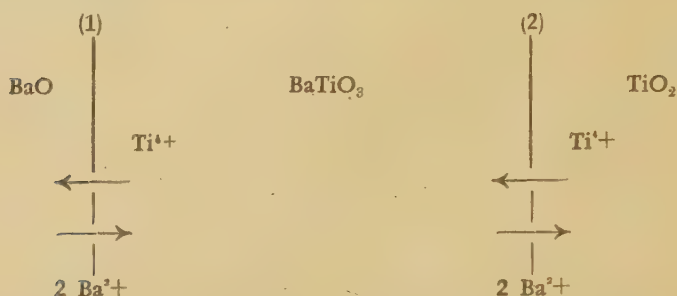


est basé sur l'hypothèse de la migration d'ions Ag^+ et Hg^{++} , avec des vitesses égales et de sens contraires. Les progrès apportés par l'emploi des traceurs radioactifs dans la détermination des constantes d'autodiffusion des oxydes métalliques a dernièrement amené l'école d'Hedvall à reprendre le schéma cité ci-dessus (79), (80). Mais, comme le montre Lindner, la théorie de Wagner ne s'applique que pour des systèmes bien spéciaux, par exemple la formation du spinel NiCr_2O_4 où les énergies d'activation d'autodiffusion des ions Ni^{2+} et Cr^{3+} sont très voisines. Il en est de même pour le spinel chrome-zinc ZnCr_2O_4 .

Verdusch (81), (82) a dernièrement mesuré les énergies d'activation d'autodiffusion du baryum et du titane dans le titanate de baryum. Les valeurs indiquées, respectivement 89 et 55 kilocalories par mole, sont très différentes et la théorie de Wagner ne peut donc a priori s'appliquer directement à la réaction entre le carbonate de baryum et l'oxyde de titane.

Il est possible toutefois de conserver l'hypothèse de la migra-

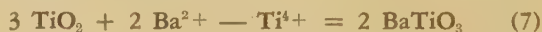
tion d'ions à travers la couche de titanate formée. Considérons deux cristaux d'oxyde de baryum et d'oxyde de titane séparés par une couche de titanate.



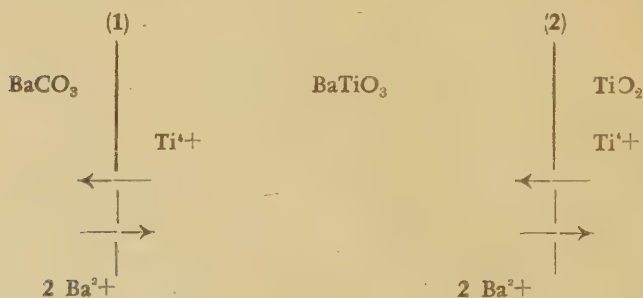
L'échange, à l'interface (1) d'un ion Ti^{4+} avec deux Ba^{2+} conserve la neutralité électrique locale (donc globale) des cristaux, et conduit à la formation de titanate, par la réaction :



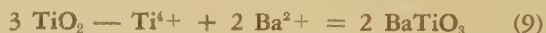
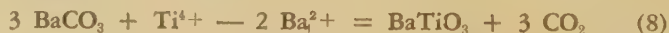
De même à l'interface (2) :



Dans le cas étudié plus précisément ici, il sera facile d'aboutir à des hypothèses analogues en remplaçant BaO par $BaCO_3$. D'où le schéma ci-dessous :



et les équations :



Conséquences.

1° Il est plausible de concevoir que l'une des réactions (8) et (9) soit favorisée par rapport à l'autre, étant donné la différence des énergies d'autodiffusion des ions du titanate de baryum. Cette hypothèse rend compte des observations de Trzebiatowski sur la forma-

tion préférentielle des titanates au sein du carbonate de baryum, et explique la présence de quantités notables de titanates basiques dans les produits des réactions isothermes décrites précédemment.

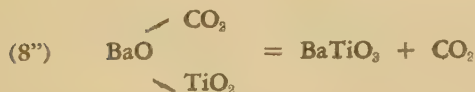
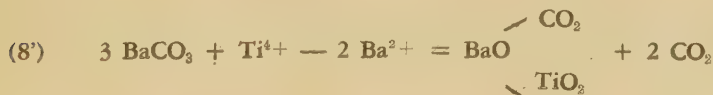
2) Les énergies d'autodiffusion du strontium et du titane dans le titanate SrTiO_3 ne sont pas connues. Nous n'avons pu entreprendre leur mesure, ne pouvant disposer facilement de radiotitane. L'énergie d'autodiffusion du strontium peut être assez notablement différente de celle du baryum, cette différence pouvant être tenue pour responsable de la différence de comportement des systèmes $\text{SrCO}_3\text{-TiO}_2$ et $\text{BaCO}_3\text{-TiO}_2$, indiquée au paragraphe 2° du chapitre IV.

3°) Envisageons plus particulièrement le réseau du carbonate de baryum. En toute rigueur, l'équation (8) ne peut être considérée que comme une représentation globale. En effet, la détérioration du réseau du carbonate de baryum, se traduisant par un dégagement de gaz carbonique, résulte de deux processus apparemment différents :

a) l'échange ionique, par lequel les ions Ti^{4+} progressent dans le réseau, nécessitant le déplacement de deux ions baryum, donc la décomposition de deux mailles de carbonate ;

b) le réarrangement d'un motif BaCO_3 et d'un motif $(\text{TiO})^2 + \text{O}^2$ pour former un motif BaTiO_3 .

L'équation (8) se décompose donc schématiquement en :



Ce schéma dû à M. Trambouze est capable de rendre compte des essais de thermogravimétrie isotherme. En effet, à des températures supérieures à 810°C , l'ordre 1 par rapport au carbonate caractérise bien un processus impliquant des réactions successives (83). D'autre part, à des températures inférieures à 810°C , la séparation des deux processus explique le point anguleux observé sur les courbes de vitesse. L'ordre par rapport au carbonate observé pour la dernière partie de la réaction est assez voisin de 0.5. Or la réaction (8'') apparaît comme une décomposition thermique, devant donc présenter un ordre par rapport au carbonate égal à $2/3$.

Remarque. — Le schéma adopté ci-dessus ne peut être considéré que comme une hypothèse de travail. Il est très vraisemblable que la

couche de diffusion ne comprend pas seulement le composé BaTiO_3 , mais tous les titanates du diagramme BaO-TiO_2 , en couches successives, comme il est de règle lors de processus de diffusion en système polyphasé (75). La question peut apparemment être tranchée par l'emploi de la microsonde électronique Castaing. Nous n'avons pu toutefois entreprendre aucun essai, faute de l'appareillage nécessaire.

QUATRIÈME PARTIE

ÉTUDE DE QUELQUES PROPRIÉTÉS
PHYSIQUES DU TITANATE DE BARYUM

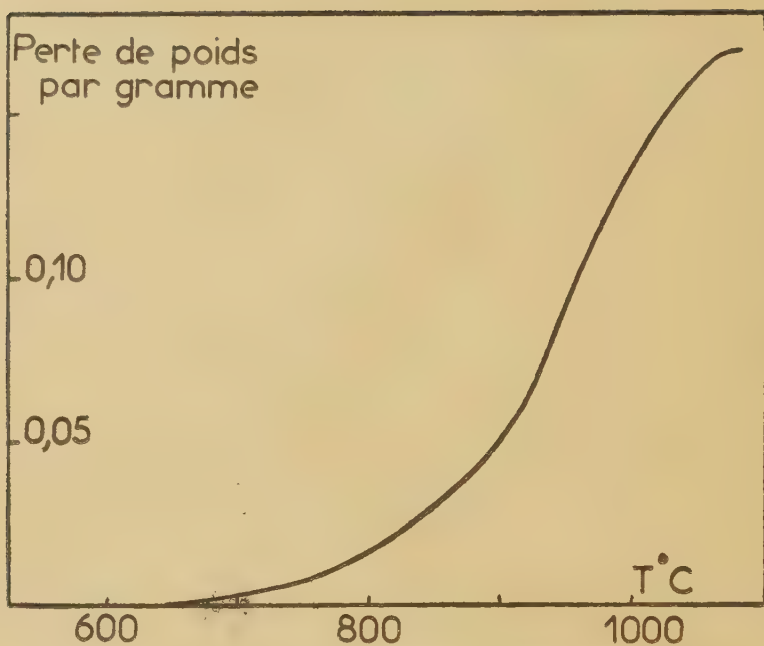


Fig. 32. — Analyse thermogravimétrique du système $\text{TiO}_2 \cdot \text{SrCO}_3$.
Temps de broyage : 15 heures.

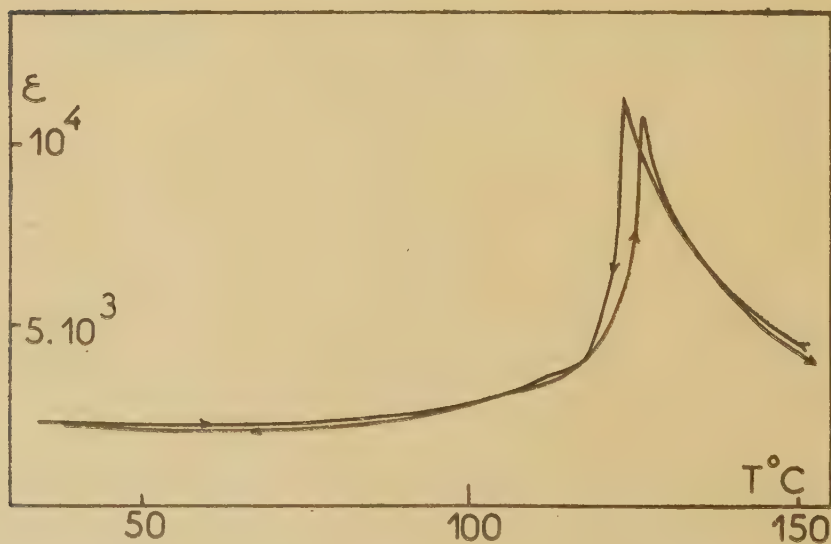


Fig. 33. — Détermination du point de Curie et de la constante diélectrique maximum du titanate de baryum.

Les études présentées dans les chapitres précédents avaient pour but d'apporter quelques précisions sur les processus physico-chimiques intervenant lors de la réaction entre l'oxyde de titane et le carbonate de baryum. Lorsque le contact des réactifs, la température et le temps de réaction sont suffisants, la phase finale obtenue est le métatitanate BaTiO_3 . Si les propriétés ferroélectriques de ce composé sont exactement connues, leur interprétation complète pose encore de nombreux problèmes.

Après avoir vérifié les principales propriétés diélectriques d'un échantillon de titanate particulièrement pur, nous avons recherché si l'apparition d'une phase ferroélectrique était accompagnée d'une variation du spectre de vibration du cristal.

I. — PROPRIETES FERROELECTRIQUES DU TITANATE DE BARYUM

1°) *Préparation d'un titanate de baryum à haut degré de pureté.*

Les propriétés du titanate de baryum dépendent, dans une certaine mesure, des conditions de sa préparation (84). Il semble logique d'attribuer à des variations limites de composition les différences signalées. Aussi nous sommes-nous efforcés de préparer un titanate de pureté connue.

Nous sommes partis de tétrachlorure de titane soigneusement rectifié, pratiquement incolore. Une fois mis en solution aqueuse, l'oxyde de titane est précipité par la méthode des germes cristallins indiquée par J. Barksdale (85). L'hydrate de titane obtenu est mélangé à l'agitateur Grignard avec du carbonate de baryum Merk à 99,9 % en proportion rigoureusement stoechiométrique, la proportion d'oxyde de titane contenue dans l'hydrate étant déterminée par perte au feu sur une prise d'essai convenable. Le mélange est évaporé à sec, puis chauffé une heure à 1200°C dans une capsule de platine. Le produit obtenu est broyé au mortier et porté à nouveau à 1200°C . Cette opération, répétée trois fois, assure une transformation complète des titanates basiques en métatitanate.

Une dissolution sélective à l'aide d'acide chlorhydrique N. permet de s'assurer de ce dernier résultat. En effet, tout titanate basique présent dans le produit final passe en solution. Le liquide d'extraction est divisé en deux parties égales. Sur l'une d'elles, le titane est dosé volumétriquement, et sur l'autre, le baryum par précipitation et pesée du sulfate. L'acide chlorhydrique extrait effectivement un peu plus de baryum que de titane. A l'aide de ces dosages, il est facile de calculer que le titanate de baryum ainsi préparé ne contient qu'environ 0,1 % d'oxyde de titane n'ayant pas réagi.

Le frittage du titanate est conduit comme indiqué précédemment et donne des pastilles cylindriques de couleur particulièrement claire. Le polissage des faces planes, et leur argenture à l'aide d'un vernis, permettent l'obtention de véritables condensateurs, ayant des dimensions géométriques exactement mesurables.

2°) Propriétés diélectriques du titanate de baryum.

La capacité C d'un condensateur plan de surface S et d'épaisseur e est donnée par la relation :

$$C = \epsilon S / 4 \pi e \quad (1), \quad \epsilon \text{ étant la constante diélectrique du matériau.}$$

La capacité d'une céramique d'épaisseur $e = 3,04$ mm et de diamètre $d = 11,23$ mm a été mesurée à une fréquence de 1 000 cycles par seconde à l'aide de l'appareil déjà décrit. La relation (1) fournit la constante diélectrique du matériau :

$$\epsilon = 16 \text{ eC}/d^2 \quad (2), \quad d \text{ étant le diamètre du cylindre, } C \text{ étant exprimé en UES-CGS, et } d \text{ en cm.}$$

Les matériaux frittés étant poreux, la relation (2) fournit la constante diélectrique moyenne d'un mélange d'air et de titanate de baryum. D'après Granicher (86), la constante diélectrique vraie ϵ_0 du titanate est donnée par la relation de Wiener :

$$\epsilon_0 = \epsilon \frac{2 + x}{2 (1 - x)} \quad (3)$$

où x est le taux de porosité défini par la relation :

$$x = 1 - \frac{q}{q_0} \quad (4)$$

q étant le poids spécifique apparent de la céramique, et q_0 son poids spécifique réel.

$$q = \frac{4 p}{\pi d^2 e}$$

p étant le poids de la céramique.

$$\text{Ici } q = \frac{4 \times 1,447}{\pi \times (1,124)^2 \times 0,304} = 4,797$$

D'après les données radiocristallographiques, le volume moléculaire du titanate de baryum est égal à :

$$(3,990)^2 (4,032) = 64,19 \text{ \AA}^3, \text{ soit } 64,19 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$$

ce qui correspond à un poids spécifique réel :

$$\rho_0 = \frac{233,27}{64,19 \cdot 10^{-24} \cdot 6,023 \cdot 10^{23}} = 6,033$$

D'où, d'après (4) : $x = 0,205$.

Finalement :

$$\epsilon = \frac{16 \text{ eC} (2 + x)}{d^2 \cdot 2 \cdot (1 - x)} = 5,34 \text{ C,}$$

C étant exprimé en UES-CGS.

$$\text{ou } \epsilon = \frac{9 \cdot 10^{11}}{10^{12}} 5,34 \text{ C} = 4,81 \text{ C, C étant exprimé en } \mu\text{uF.}$$

La figure 33 indique les variations de la constante diélectrique de la céramique. Les phénomènes observés sont réversibles, la courbe obtenue en température croissante coïncidant assez exactement avec celle observée au refroidissement. A $125^\circ \pm 1^\circ \text{ C}$ apparaît le point de Curie du titanate de baryum. La température trouvée est en bonne concordance avec les données de la littérature, ainsi que la valeur de la constante diélectrique maximum, égale à 11 000 environ (87), (88).

Il nous a été également possible, à l'aide d'un dispositif monté par L. Eyraud (8), d'observer à l'oscillographe cathodique l'hystérésis de polarisation caractéristique des cristaux ferroélectriques, et leur variation avec la température. Ils se rétrécissent et disparaissent également à 125° C .

3°) Conséquence.

Les propriétés diélectriques de la céramique étudiée présentent les particularités déjà décrites par de nombreux auteurs. Il n'est donc pas possible d'attribuer une importance fondamentale aux traces d'impuretés que les céramiques industrielles peuvent contenir, comme le prétendaient Wul et Goldman (84). A ce point de vue, nos conclusions sont en bon accord avec celles de Eubank, Rogers, Schilberg et Skolnik (88). Nous trouvons en particulier la même valeur de la constante diélectrique maximum.

Les particularités structurales de la maille doivent être considérées comme seules responsables de la ferroélectricité.

II. — STRUCTURE DU TITANATE DE BARYUM ET DES CRISTAUX MIXTES (Ba, Sr) TiO_3

1°) *Structures cubiques et pseudocubiques.* — A la température ambiante, le titanate de baryum présente la structure tétragonale, avec les paramètres de mailles suivants :

$$c = 4,0319 \text{ \AA}$$

$$a = 3,9903 \text{ \AA} \quad \text{selon Dungan, Kane et Bickford (89)}$$

$$c = 4,0339 \text{ \AA}$$

$$a = 3,9940 \text{ \AA} \quad \text{selon Megaw (69)}$$

a étant très voisin de c, la maille est dite « pseudocubique ». Effectivement, la technique de Debye-Scherrer est à peine suffisamment précise pour ne pas assimiler le diagramme observé à celui d'un composé cubique. Toutefois, le quintuplet aux grands angles ($\vartheta = 78^\circ$) permet d'éviter toute confusion (figure 36 a).

La structure d'une céramique frittée et polie a été déterminée au moyen d'un diffractomètre à compteur Geiger-Müller. Le diagramme a été dépouillé à l'aide des méthodes décrites précédemment. La principale difficulté est introduite par le dédoublement de la radiation Cu $K\alpha$ utilisée. Toutefois, le choix de certaines raies simples, et l'emploi de la méthode des moindres carrés permet de calculer les valeurs suivantes :

$$a = 3,992 \text{ \AA} \quad c = 4,035 \text{ \AA} \text{ (figure 34)}$$

en bonne concordance avec les données antérieures.

A 125° C , le titanate de baryum devient cubique. Ce changement de structure coïncidant avec la disparition des propriétés ferroélectriques, celles-ci sont liées à la présence d'une dissymétrie de la maille, faible sans doute, mais décelable à l'aide du diffractomètre. Le problème structural posé par l'apparition de ferroélectricité dans la famille des perovskites revient à une étude comparative des variétés symétriques et dissymétriques d'un même composé. Cette remarque explique l'intérêt présenté par les titanates mixtes (Ba, Sr) TiO_3 (90). En effet, le titanate de baryum étant tétragonal à 20° , et le titanate de strontium cubique, il existe une composition pour laquelle le cristal devient ferroélectrique. Une étude de ferroélectricité peut donc être abordée de deux façons :

a) étudier les variations de telle ou telle propriétés du titanate de baryum en fonction de la température, et mettre en évidence une variation plus ou moins radicale de cette propriété au point de Curie.

b) à température constante, comparer les phases symétriques et dissymétriques des solutions solides (Ba, Sr) TiO_3 .

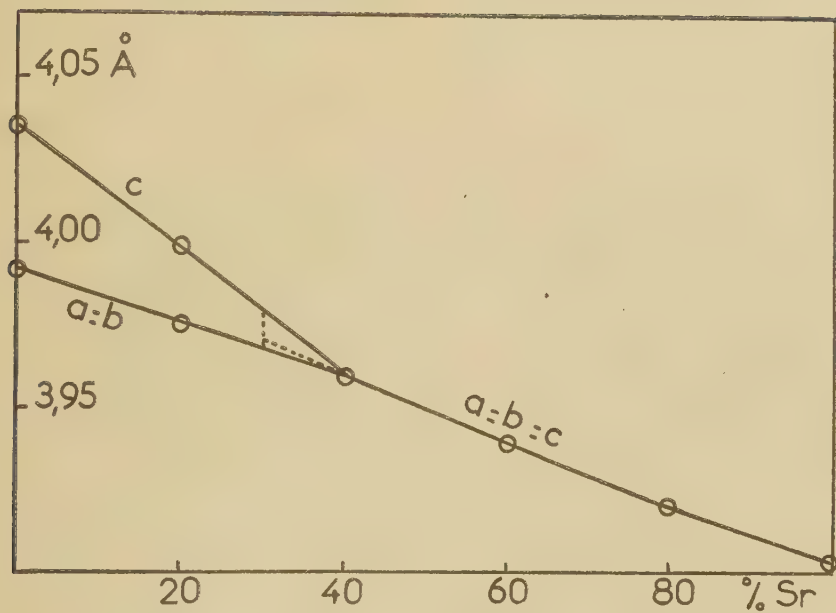


Fig. 34. — Paramètres cristallins des solutions solides (Ba, Sr) TiO₃.

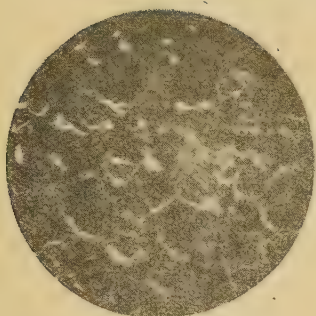
2°) Structure des titanates mixtes (Ba, Sr) TiO_3 .

Il nous a paru intéressant, pour les raisons indiquées plus haut, de disposer d'une série de céramiques constituées de titanates dont le pourcentage en cations varie de 20 en 20, de 0 à 100 %, et préparées dans des conditions rigoureusement identiques.

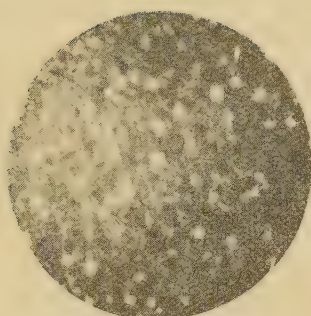
Après polissage au papier émeri, la structure de chacune d'elles a été déterminée à l'aide du diffractomètre, comme indiqué ci-dessus. Les résultats obtenus sont présentés figure 34. Les paramètres cristallins des solutions solides varient linéairement en fonction de leur composition conformément à la loi de Végard (91). La composition critique correspond à une teneur en strontium comprise entre 20 et 40 %, conclusion en accord avec les résultats de Rushman et Strivens (92). La forme de la courbe pour des compositions comprises entre ces deux limites prête à discussion. En effet, il n'est pas probable que le rapport c/a varie d'une manière continue de 1,01 à 1,00 comme le suppose la figure. Il est plus logique d'admettre que la structure change brusquement, pour une certaine composition. La question n'a pu être tranchée, car elle suppose des mesures d'une précision extrême.

Influence de la grosseur des cristaux. — Au cours des essais décrits ci-dessus, il a été possible d'observer que la netteté des diagrammes augmente avec la teneur en strontium des céramiques. Comme la grosseur des cristallites intervient dans ce phénomène, nous avons procédé à une étude réflectographique de la surface des céramiques, avant polissage. Les résultats indiqués ci-dessous montrent qu'effectivement, les céramiques riches en strontium sont formées de cristaux plus petits (figure 35).

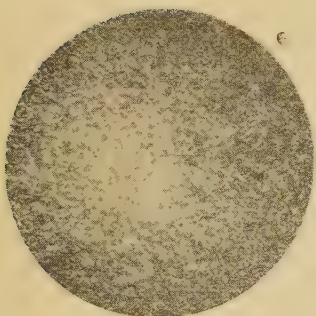
Cliché	Taux de Sr pour 1 mole de titanate mixte	Taille approxim. des cristaux (microns)
a	0	70
b	0,2	20
c	0,4	10
d	0,6	2
e	0,8	1
f	1,0	1



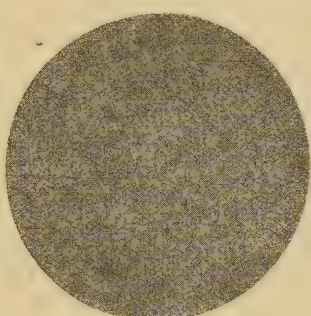
a) BaTiO_3 , X 80



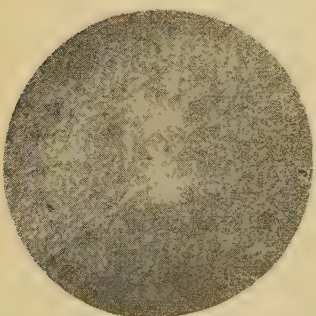
b) $(\text{Ba}80, \text{Sr}20) \text{TiO}_3$, X 80



c) $(\text{Ba}60, \text{Sr}40) \text{TiO}_3$, X 80



d) $(\text{Ba}40, \text{Sr}60) \text{TiO}_3$, X 80



e) $(\text{Ba}20, \text{Sr}80) \text{TiO}_3$, X 170



f) SrTiO_3 , X 170

Fig. 35. — Grosseur des cristaux de céramiques mixtes $[\text{Ba}_x, \text{Sr} (1 - x)] \text{TiO}_3$.

III. — PROPRIETES OPTIQUES DES TITANATES

La théorie électronique de Jaynes prévoyait l'existence d'une fréquence de vibration du titanate de baryum correspondant à une longueur d'onde de 10 microns environ (93). Aussi le spectre infra-rouge de ce composé a-t-il été exploré par différents auteurs (94) à l'aide de techniques diverses. Les résultats ne sont en général pas concordants d'un auteur à l'autre, ce qui justifiait une nouvelle étude.

1°) *Spectre de réflexion du titanate de baryum.*

Les essais ont été menés à l'aide d'un spectrophotomètre Beckman I.R.2 à simple faisceau. Le titanate de baryum est un corps très dense et opaque, ce qui rend difficile l'étude directe de son spectre d'absorption. Ayant eu recours à la méthode des poudres préconisée par J. Lecomte (95), nous avons observé un pic très aigu vers 12,8 microns. Une telle « bande de transparence » étant difficile à interpréter autrement que par un effet Christiansen (39), nous avons pensé que pouvait intervenir, en plus de la transmission directe de la lumière à travers les petits cristaux, une réflexion plus ou moins importante suivant la longueur d'onde de la lumière incidente. Des disques de titanate de baryum de 2 cm de diamètre environ ont été préparés afin d'explorer leur spectre de réflexion à l'aide du montage indiqué au chapitre V de la première partie. Les courbes obtenues mettent en évidence un phénomène de dispersion anormale, le minimum de pouvoir réflecteur coïncidant avec le maximum observé à l'aide de la méthode des poudres. Il était logique d'admettre qu'à cette longueur d'onde, un ion ou un groupement entraînait en résonance.

2°) *Comparaison des spectres de réflexion de différents titanates.*

Afin d'interpréter plus sûrement le phénomène observé, nous avons cherché à le mettre en évidence dans d'autres titanates, dont nous mentionnerons brièvement la préparation.

Le titanate de plomb PbTiO_3 a pu être préparé facilement grâce aux données de Cole et Espenchied (96). De l'oxyde de titane est mélangé avec un excès d'oxyde de plomb et chauffé 4 heures à 900°. L'excès d'oxyde de plomb est extrait à l'acide acétique bouillant. Le composé obtenu, se présentant sous forme d'une poudre brillante jaune très dense, a été examiné par la technique de Debye-Scherrer (figure 36 b). Sa structure est tétragonale, les paramètres de maille étant $c = 4,14 \text{ \AA}$, $a = 3,92 \text{ \AA}$, résultat en bon accord avec ceux de Shirane qui indique : $c = 4,150 \text{ \AA}$, $a = 3,904 \text{ \AA}$ (97).

Le titanate de magnésium ou gekielite MgTiO_3 a été synthétisé

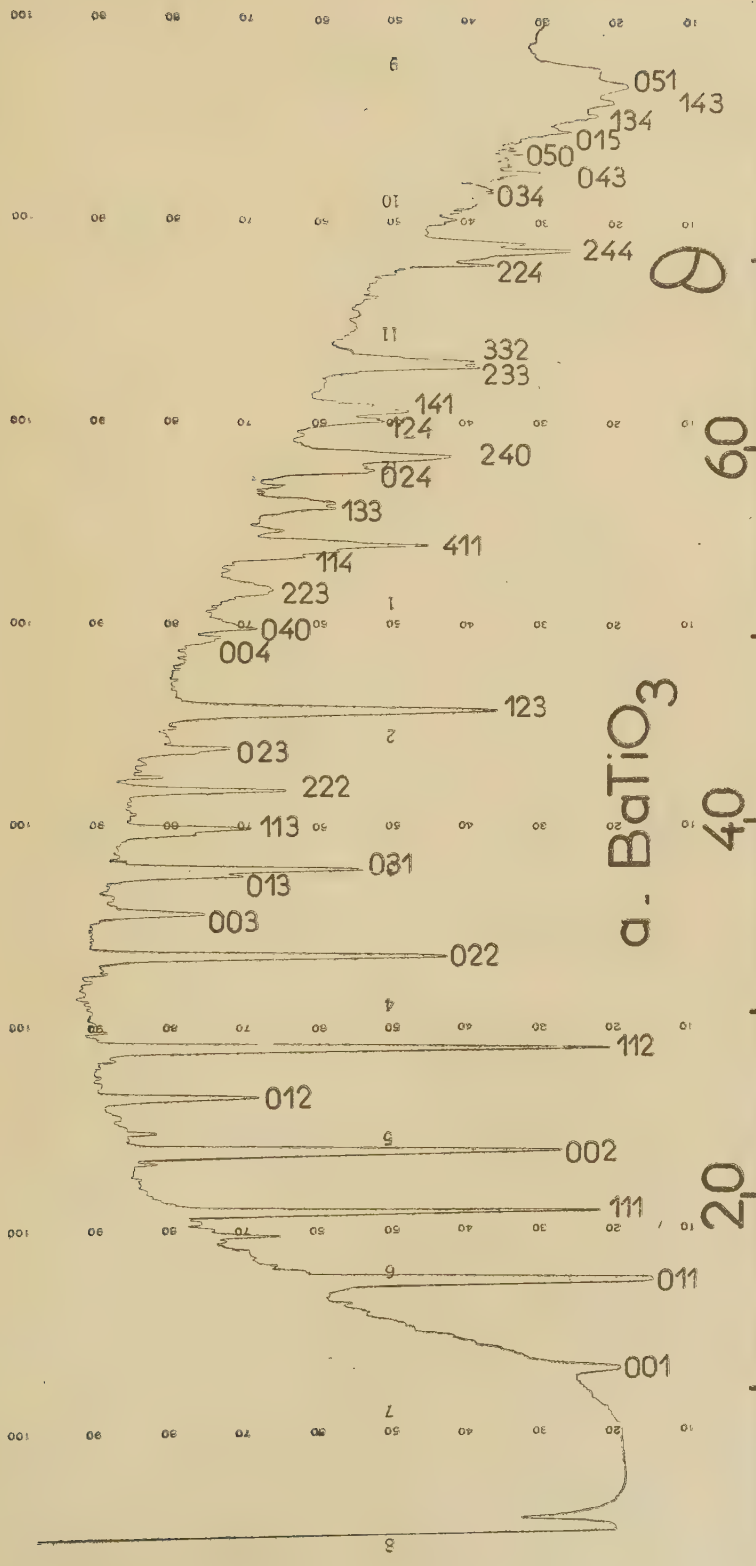


Fig. 36. — Structure de différents titanates.

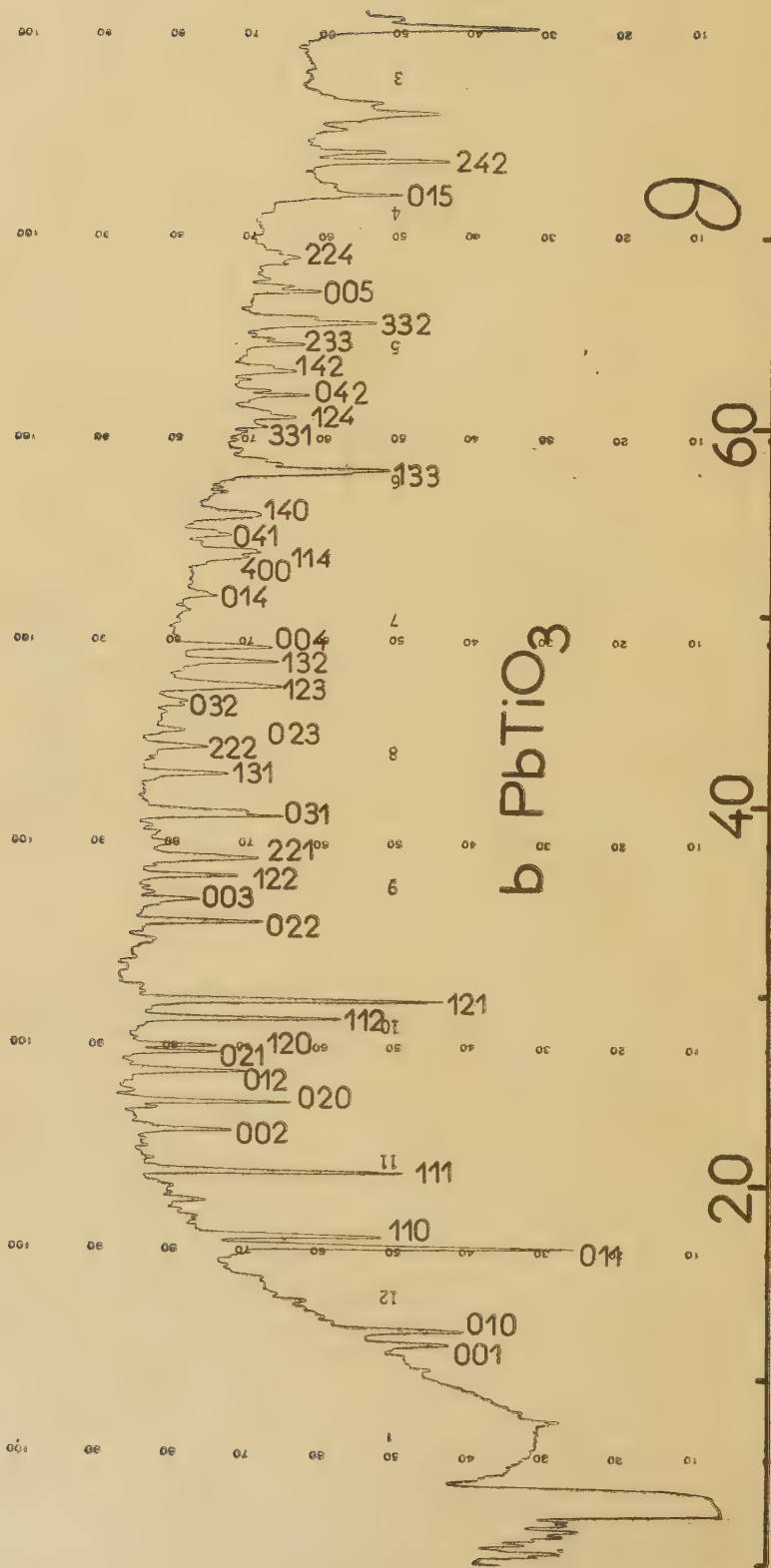


Fig. 36. — Structure de différents titanates.

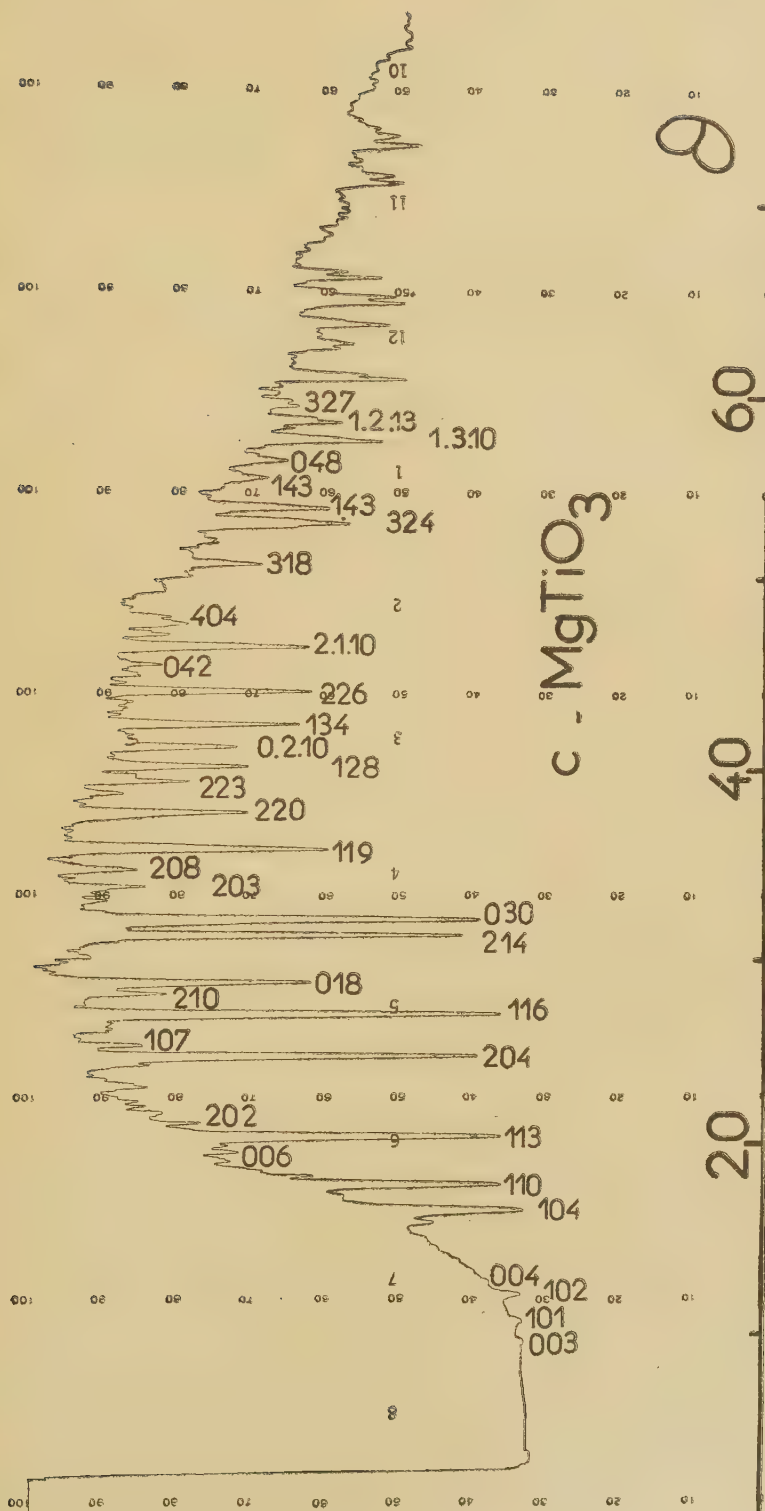


Fig. 36. — Structure de différents titanates.

selon la méthode de Nutting (98), par chauffage à 1300° d'un mélange d'hydrate de titane et de carbonate de magnésium. Le cliché de diffraction X du composé rhomboédrique obtenu est conforme, avec une bonne approximation, aux données de Swanson, Gilfrich et Ugrinic (99), (figure 36 c).

La préparation des titanates de baryum et strontium a été menée comme indiqué précédemment. La figure 36 reproduit des enregistrements microdensitométriques obtenus à partir de diagrammes de Debye-Scherrer pour des titanates de baryum, plomb, magnésium.

Chaque raie est affectée des indices de Miller correspondant.

Tous ces titanates, ainsi que l'oxyde de titane, présentent une bande de réflexion infrarouge dont le tableau ci-dessous donne les longueurs d'onde caractéristiques : (100)

Composé	λ Maximum (microns)	λ Minimum (microns)
TiO ₂	12,25	11,15
MgTiO ₃	12,35	11,35
SrTiO ₃	12,70	11,6
PbTiO ₃	12,95	12,45
BaTiO ₃	13,80	12,85 (fig. 37) *

Il semble évident que ces fréquences de résonance voisines et présentes dans tous ces composés sont liées au titane. Il est probable qu'elles caractérisent le groupement titane-oxygène, de même qu'une bande de réflexion à 7 microns indique un groupement CO₃ (101). Il est intéressant de signaler, en outre, que la longueur d'onde de résonance croît avec le rayon ionique des cations Mg⁺⁺, Sr⁺⁺, Pb⁺⁺, Ba⁺⁺.

3°) Spectre de réflexion et ferroélectricité.

La bande mise en évidence ci-dessus n'est pas caractéristique des composés ferroélectriques, puisque le spectre infrarouge de l'oxyde de titane et de la gekielite la comportent également. Toutefois, il n'était pas exclu que le passage d'une structure ferroélectrique à une structure symétrique soit accompagnée d'une variation brusque de sa longueur d'onde ou de son intensité. Les essais ci-dessous montrent qu'il n'en est rien :

a) Influence de la température. — Il est possible de porter une céramique à une température de 200 à 300° C, à l'aide d'une micro-

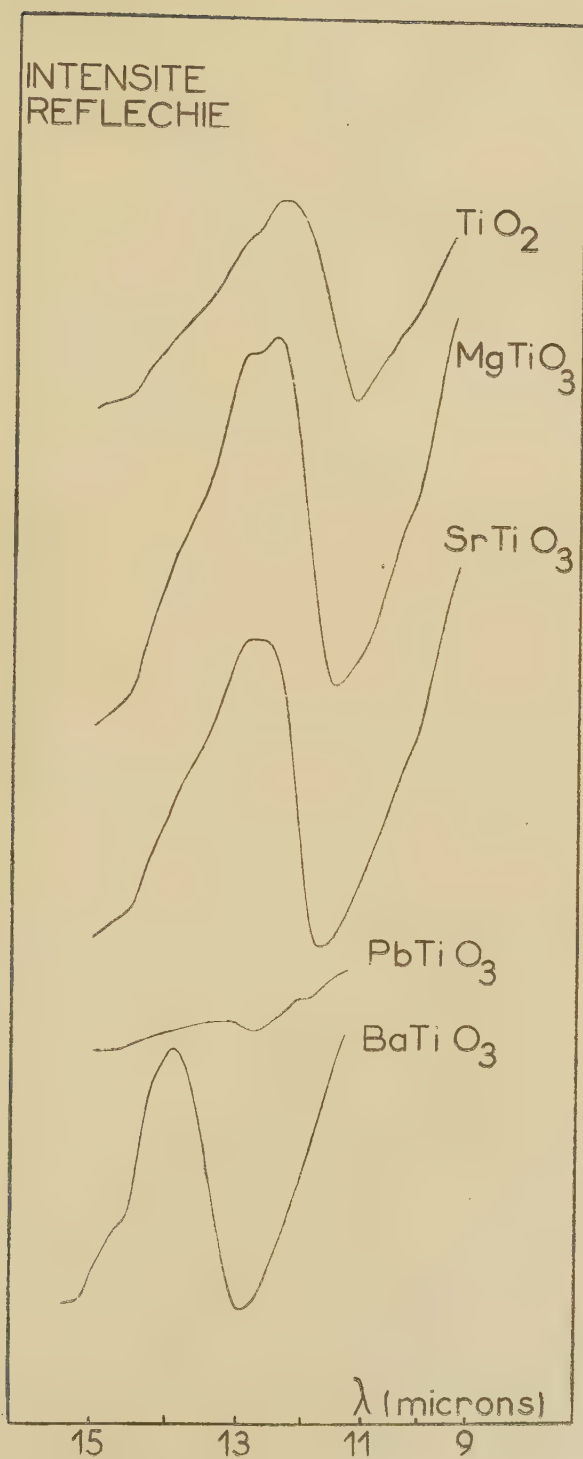


Fig. 37. — Phénomène de dispersion anormale des titanates.

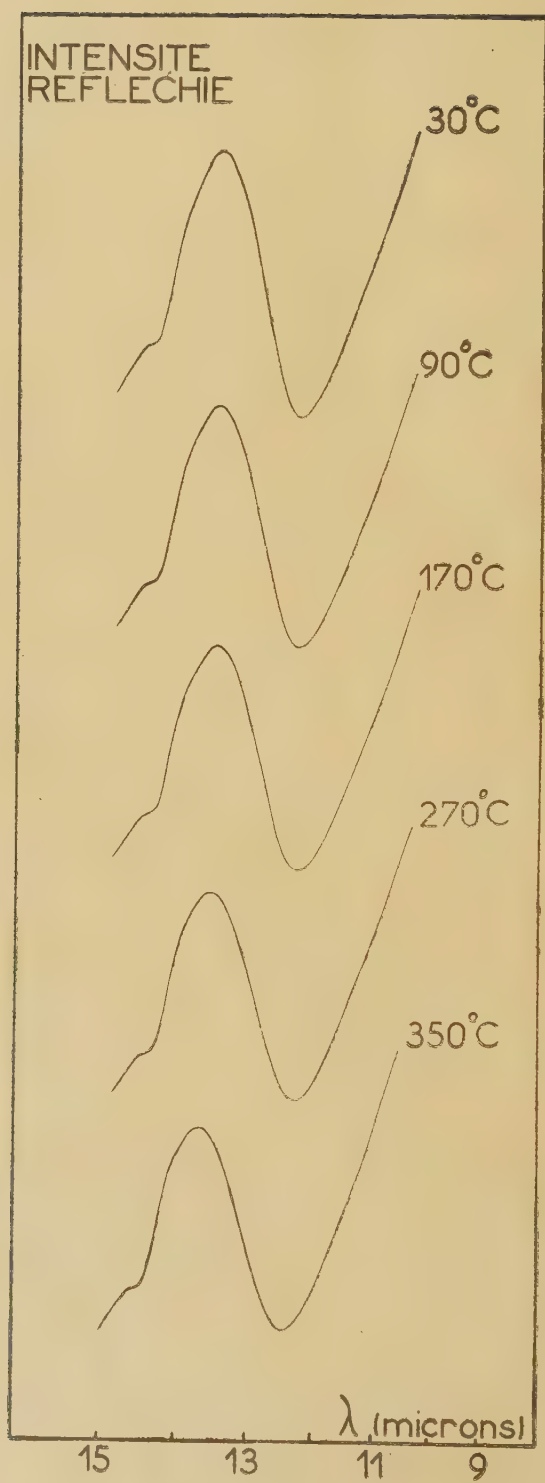


Fig. 38. --- Influence de la température sur la dispersion anormale des titanates.

plaque chauffée électriquement, montée derrière la pastille. Celle-ci doit cependant ne présenter qu'une épaisseur relativement faible, par exemple 1 mm. Un thermocouple interposé entre la pastille et la plaque chauffante permet de connaître approximativement la température moyenne de l'échantillon.

Cette technique a été mise à profit pour tenter de mettre en évidence une variation du pouvoir réflecteur au point de Curie.

Les courbes isothermes de pouvoir réflecteur tracées en fonction de la longueur d'onde pour différentes températures sont toutes analogues. L'élévation de température a pour effet d'accroître légèrement la longueur d'onde et d'aplatir la bande de réflexion (figure 38). Toutefois, les courbes isochromatiques donnant les variations du pouvoir réflecteur en fonction de la température, pour différentes longueurs d'onde, sont linéaires et ne présentent aucune discontinuité au point de Curie.

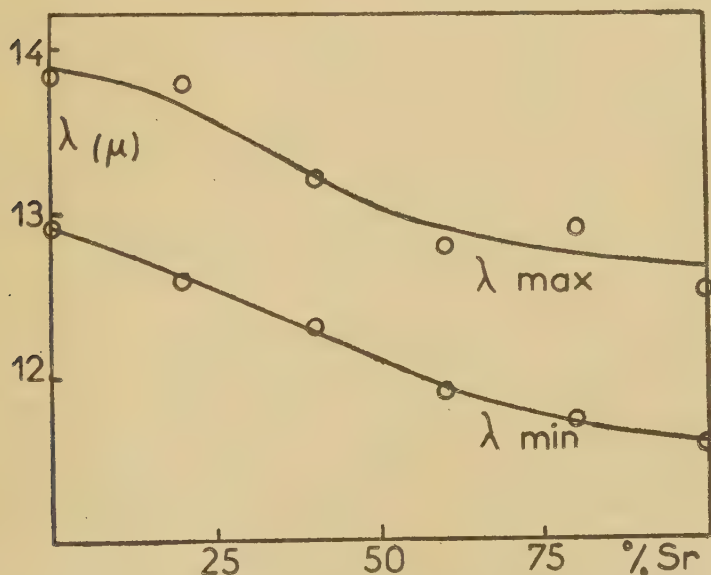


Fig. 39. — Dispersion anormale des solutions solides (Ba, Sr) TiO_3 .

b) Spectre de réflexion des solutions solides (Ba, Sr) TiO_3 . — Les courbes de pouvoir réflecteur des céramiques décrites précédemment varient d'une façon continue en fonction de leur composition

molaires. En particulier les variations des longueurs d'onde λ maximum et λ minimum sont presque linéaires, comme le montre la figure 39.

c) En conséquence, les titanates se caractérisent par une bande de réflexion vers 12 microns, mais à ce point de vue, les phases ferro-électriques ne se distinguent en aucune façon des phases qui ne le sont pas.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Le but principal de notre travail était d'apporter une contribution expérimentale à l'étude des réactions entre solides, l'exemple choisi étant la synthèse du titanate de baryum BaTiO_3 .

Nous avons montré que la définition d'un mélange de réactifs nécessite, outre la connaissance des grandeurs physiques caractéristiques de chacun d'eux, le contrôle minutieux de leur interface. Cette grandeur a été repérée grâce à un test pratique donnant un nombre proportionnel à la densité apparente des mélanges.

Les processus réactionnels ont pu être suivis grâce à l'adaptation à notre problème de techniques simples, telles que l'analyse thermique différentielle et la thermogravimétrie. La nécessité de travailler à haute température n'a posé que des problèmes technologiques. De plus, l'obtention de composés généralement bien cristallisés a permis leur analyse par radiocristallographie. Toutefois, la combinaison des trois techniques s'est révélée essentielle à une interprétation sûre des résultats.

Après avoir repéré les « température caractéristiques » des réactions observées, nous avons systématiquement recherché les différents facteurs susceptibles d'influer sur la vitesse réactionnelle.

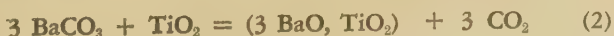
D'après nos résultats, la « température caractéristique » de la réaction endothermique :



est de 715°C .

La transformation structurale du carbonate de baryum gamma à 810°C n'est pas accompagnée d'un accroissement relatif de vitesse réactionnelle. Cependant, elle provoque l'apparition du titanate acide BaTi_4O_9 , par un processus probablement exothermique.

L'effet endothermique observable à 1050°C a été attribué à la réaction :



Nos essais montrent que le titanate basique ainsi formé réagit ultérieurement sur les composés acides, selon le schéma :



ce qui rend compte du phénomène exothermique observé à 1200° C par Keler et Kuznetsov (18) d'une part, Trzebiatowski (12) d'autre part.

Un accroissement de l'interface réactionnelle favorise les réactions ayant les températures caractéristiques les plus basses au détriment des autres.

L'étude isotherme de la réaction (1) a montré que sa vitesse dépend de différents facteurs. Elle croît avec la température et l'interface réactionnelle. Elle dépend de la structure du carbonate de baryum. Entre 810 et 1030° C, elle est d'ordre 1 par rapport au carbonate. Son énergie d'activation est alors de 55 kilocalories par mole, valeur en bon accord avec celle de Kubo et Shinriki (19).

Les produits de réaction isotherme contiennent le métatitanate BaTiO_3 . L'importance et le degré de cristallisation de cette phase croissent avec la température de réaction. Les produits secondaires sont un mélange de titanates basiques et acides. Ils comprennent entre autres le composé BaTi_4O_9 .

Nous avons tenté de formuler quelques remarques d'ordre plus général. La température de 715° C est identifiée à la température de Tamman du carbonate de baryum, et celle où se manifeste un accroissement de conductibilité électrique. La théorie des défauts de réseau permet d'expliquer l'identité de ces trois températures, à partir d'hypothèses simples sur les mécanismes de diffusion. Le carbonate de baryum contient des défauts de Frenkel. Le « dégel » du réseau à 715° C provoque la formation de lacunes supplémentaires. Il en résulte un accroissement de la réactivité.

L'étude des réactions entre le carbonate de baryum et les trois autres oxydes de la série du titane a été abordée. Les mécanismes n'ont pas été dépouillés entièrement. Toutefois, les produits finaux ont été identifiés aux composés à structure perovskite signalés par Hoffman (68), Megaw (69) et Pepinsky (70). Nous avons mis en évidence le rôle respectif des températures de Tamman des réactifs en présence. Une « température de déplacement » est susceptible de marquer une modification importante de la vitesse de réaction. Pour des composés possédant des températures de fusion voisines, d'autres facteurs sont susceptibles d'intervenir de façon prépondérante. Ainsi, dans la réaction de formation de l'hafnate de baryum, l'importance de l'interface réactionnelle, due à l'état de division de l'oxyde HfO_2 , permet une

évolution presque totale bien avant que ne soit atteinte la température de Tammann de cet oxyde.

La réaction entre le carbonate de strontium et l'oxyde de titane est également intéressante à considérer. Nous avons montré l'existence d'un effet Hedvall lors de la transformation structurale du carbonate de strontium gamma à 910° C. L'apparition de ce phénomène différencie donc nettement le comportement des carbonates de strontium et de baryum, cependant isomorphes. L'hypothèse d'une relation entre l'apparition de l'effet Hedvall et le sens de migration des individualités a été avancée. Il serait nécessaire pour juger de sa validité de mesurer les vitesses de diffusion du titane, du baryum et du strontium dans toutes les phases en présence. Les essais de G. Verduch (81), (82) apportent les premières données nécessaires à la solution de ce problème. Mais, à notre connaissance, les phases contenant du strontium n'ont pas été étudiées.

Les remarques ci-dessus nous conduisent à apporter une attention toute particulière aux mécanismes de diffusion. Il apparaît que les phénomènes observés, souvent inattendus et apparemment contradictoires, doivent ne résulter que de la superposition de processus élémentaires en nombre limité et soumis à certaines lois. L'utilisation du schéma de Wagner nous permet de proposer un mécanisme qui ne soit en contradiction avec aucune de nos observations. Son caractère qualitatif interdit cependant de le considérer autrement que comme une hypothèse de travail.

Les progrès considérables apportés par l'emploi des isotopes radioactifs dans la mesure des coefficients de diffusion permet d'espérer la solution relativement rapide de certains des nombreux problèmes posés par la cinétique des réactions entre phases solides. Les résultats obtenus récemment à l'Institut de Recherches sur les Silicates de Gothenburg (79), (80) semblent confirmer ce point de vue.

Parallèlement à cette étude, il nous a été possible d'observer certaines des propriétés remarquables du titanate de baryum, et des cristaux isomorphes de la famille des perovskites. Leur intérêt théorique, ainsi que l'utilisation des céramiques ferroélectriques en électronique (102), expliquent le nombre des travaux suscités par ces composés dans les laboratoires étrangers, en particulier aux Etats-Unis. Aussi notre travail n'apporte-t-il pratiquement aucun résultat nouveau à ce sujet, si ce n'est l'existence d'un phénomène de dispersion anormale des titanates vers 12 microns. Nous avons montré qu'il n'y avait pas de relation directe entre les propriétés de ferroélectricité et cette bande de résonance. Il n'est pas exclu toutefois qu'une étude quanti-

tative du pouvoir réflecteur des titanates en infrarouge très lointain puisse apporter des renseignements utiles, comme l'a suggéré Von Hippel (103), étant donné la relation existant entre l'indice de réfraction des cristaux et leur constante diélectrique.

La liaison entre les propriétés ferroélectriques de certaines phases et leurs particularités structurales a pu récemment être établie directement grâce à la diffraction des neutrons (104). Toutefois, la ferroélectricité apparaissant dans de nombreux composés de natures très différentes, chacun d'eux pose des problèmes particuliers et aucune théorie unitaire ne s'est encore vraiment imposée.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) G. CHAUDRON. — « *Proceedings of the International Symposium of the Reactivity of Solids* », Elanders Boktryckeri Aktiebolag, (1954), Gothenburg, p. 9.
- (2) W.E. GARNER. — « *Chemistry of the Solid State* », Butterworths Scientific Publications, (1955), Londres, p. 297.
- (3) G. TAMMANN. — *Z. Anorg. Chem.*, 149, (1925), p. 21.
- (4) J.A. HEDVALL. — « *Einführung in die Festkörperchemie* », Friedr. Vieweg, (1952), Braunschweig, p. 182.
- (5) G.F. HÜTTIG. — « *Handbuch der Katalyse* », G.M. Schwab, (1943), Vienne, vol. 6, p. 318.
- (6) JOST. — « *Diffusion in Solids, Liquids, Gases* », (1952), New York.
- (7) H. FORESTIER. — l.c. (13), p. 41.
- (8) L. EYRAUD. — *Thèse*, Lyon 1956.
- (9) W.O. STATTON. — *J. Chem. Phys.*, 19, (1951), p. 33.
- (10) W. TRZEBIATOWSKI, M. DRYŚ et J. BERAK. — *Roczniki Chem.*, 28, (1954), p. 21.
- (11) D.E. RASE et R. ROY. — *J. Amer. Ceram. Soc.*, 38, (1955), p. 102.
- (12) W. TRZEBIATOWSKI, J. WOJCIECHOWSKA et J. DAMM. — *Roczniki Chem.*, 26, (1952), p. 12.
- (13) T. KUBO et K. SHINRIKI. — *J. Chem. Soc. Japan*, 54, (1951), p. 268.
- (14) H.D. MEGAW. — « *Ferroelectricity in Crystals* », Methuen, (1957), Londres, p. 58.
- (15) K.K. KELLEY, S.S. TODD et E.G. KING. — *U.S. Bur. Mines. Rept. Invest.*, 5059, (1954), p. 37.
- (16) W. FREUNDLICH. — *Compt. Rend.*, 236, (1933), p. 1895.
- (17) V. GOTTARDI. — *Gazz. Chim. Ital.*, 85, (1955), p. 1520.
- (18) E.K. KELER et A.K. KUZNETSOV. — *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, 88, (1953), p. 1031.

- (19) K. SHINRIKI et T. KUBO. — *J. Chem. Soc. Japan*, 57, (1954), p. 619.
- (20) E. CREPAZ et V. GOTTARDI. — *Atti ist. veneto sci, lettere ed arti, Classe sci. mat. e nat.*, 113, (1954-55), p. 69.
- (21) TRAN-HUU-THE. — *Thèse*, Lyon, 1955.
- (22) R. GOTON. — *Thèse*, Lyon, 1955.
- (23) P. LAKODEY. — *Thèse*, Lyon, 1958.
- (24) G. SABATIER. — *Compt. Rend.*, 235, (1952), p. 574.
- (25) C. EYRAUD. — *Compt. Rend.*, 238, (1954), p. 1511.
- (26) C. EYRAUD et R. GOTON. — *Compt. Rend.*, 240, (1955), p. 423.
- (27) *Id.* (22), p. 14.
- (28) P. PASCAL. — « *Traité de Chimie Minérale* », Masson, (1933), Paris, vol. 8, p. 567.
- (29) P. LEBEAU. — « *Les Hautes Températures* ». Masson. (1950), Paris, vol. 2, p. 789.
- (30) E. BOREL, R. DELTHEIL et R. HURON. — « *Probabilités et erreurs* », Armand Colin, (1954), Paris, p. 195.
- (31) A. GUINIER. — « *Théorie et technique de la radiocristallographie* », Dunod, (1956), Paris, p. 462.
- (32) F.P. TREADWELL. — « *Chimie analytique* », Dunod, (1912), Paris, vol. 2, p. 70.
- (33) T.R. BALL et G. Mc P. SMITH. — *J. Am. Chem. Soc.*, 36, (1914), p. 1838.
- (34) J.A. RAHM. — *Anal. Chem.*, 24, (1952), p. 1832.
- (35) G. CHARLOT et D. BEZIER. — « *Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale* », Masson, (1949), Paris, p. 613.
- (36) M. FOEX. — *Bull. Soc. Chim.*, 11, (1944), p. 456.
- (37) T. LIEBISH et H. RUBENS. — *Berl. Ber.*, 1921, p. 211.
- (38) B. DAYAL. — *Proc. Indian Acad. Sci.*, 32A, (1952), p. 304.
- (39) J. LECOMTE. — « *Le rayonnement infrarouge* », Gauthier Villars, (1949), Paris, vol. 2, p. 539.
- (40) J.J. LANDER. — *J. Chem. Phys.*, 17, (1949), p. 892.
- (41) J. BARKSDALE. — « *Titanium* ». Ronald. (1949). New York.
- (42) Ch. D. HODGMAN, R.C. WEASP et S.M. SELBY. — « *Handbook of Chemistry and Physics* », Chemical Rubber Publishing Co, (1955-56), Cleveland, p. 615.
- (43) *Ibid.*, p. 3079.

- (44) R. COURTIAL. — *Thèse*, Lyon, 1957.
- (45) G. EMSCHWILLER. — « *Chimie Physique* », Presses Universitaires de France, (1951), Paris, vol. 2, p. 841.
- (46) *Ibid.*, p. 811.
- (47) *l.c.* (2), p. 305.
- (48) R. AUDUBERT. — « *Propriétés électrochimiques des systèmes dispersés* », Gauthier Villars, (1944), Paris, p. 4.
- (49) D.A. NEWTON. — *Phil. Mag.*, 9, (1930), p. 769.
- (50) P. TURLIER, L. EYRAUD, C. EYRAUD et M. PRETTRE. — *Compt. Rend.*, 246, (1958), p. 422.
- (51) A.J.E. WELCH. — *l.c.* (2), p. 299.
- (52) *l.c.* (4), p. 193.
- (53) G.B. MURPHY. — *Anal. Chem.*, 30, (1958), p. 867.
- (54) J.H. PERRY. — « *Chemical Engineer's Handbook* », Mc Graw Hill Publishing Company Lmt., (1950), New York, Londres, Toronto, p. 90.
- (55) J. FLÜGGE et K.E. ZIMENS. — *Z. Phys. Chem.*, B42, (1939), p. 179.
- (56) L. BOURGEOIS. — *Compt. Rend.*, 94, (1882), p. 991.
- (57) F.S. STONE. — *l.c.* (2), p. 21.
- (58) *Ibid.*, p. 23.
- (59) P. SCHUPP. — *Zeitschrift für Physik.*, 75, (1932), p. 84.
- (60) F.S. STONE. — *l.c.* (2), p. 28.
- (61) F.S. STONE. — *l.c.* (2), p. 35.
- (62) J.N. GREGORY et S. MOORBATH. — *Trans. Farad. Soc.*, 47, (1951), p. 844.
- (63) L.G. COOK. — *Z. Physik Chem.*, B42, (1939), p. 221.
- (64) W. SCHRÖDER. — *Z. Elektrochem.*, 52, (1948), p. 166.
- (65) F.S. STONE. — *l.c.* (2), p. 32.
- (66) R.S. BARNES. — *Colloque sur la diffusion à l'état solide*, Saclay, juillet 1958 (non publié à notre connaissance).
- (67) a) J.A. HEDVALL. — « *Trabajos de la Tercera reunion internacional sobre reactividad de los solidos* », C. Bermejo, 1957), Madrid, p. 12.
 b) J.A. HEDVALL et E. GUSTAFSSON. — *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 170, (1928), p. 71.
- (68) A. HOFFMANN. — *Z. Physik. Chem.*, B28, (1935), p. 65.
- (69) H.D. MEGAW. — *Proc. Phys. Soc.*, 58, (1946), p. 133.
- (70) G. SHIRANE et R. PEPINSKY. — *Phys. Rev.*, 91, (1953), p.812.

- (71) l.c. (14), p. 84.
- (72) S. GELLER et E. CORENZWIT. — *Anal. Chem.*, 25, (1953), p. 1774.
- (73) K. YARDLEY. — *Min. Mag.*, 21, (1926), p. 169.
- (74) l.c. (42), p. 603.
- (75) J.D. FAST, H.G. VAN BUEREN et J. PHILIBERT. — « *La diffusion dans les métaux* », Bibliothèque technique Philips, (1957), Eindhoven, p. 67.
- (76) l.c. (4), p. 119.
- (77) LE CLAIRE. — l.c. (75), p. 12.
- (78) C. WAGNER. — *Z. Phys. Chem.*, B34, (1937), p. 309.
- (79) R. LINDNER et A. AKERSTRÖM. — *Z. Physik. Chem.*, 6, (1956), p. 162.
- (80) R. LINDNER et O. ENQVIST. — *Arkiv. Kemi.* 9, (1956), p. 471.
- (81) A.G. VERDUCH et R. LINDNER. — l.c. (1), p. 207.
- (82) A.G. VERDUCH. — *Anales de edafologia y fisiologia vegetal*, 12, (1953), p. 387.
- (83) J.C. JUNGERS et F. COUSSEMANT. — *Revue de l'Institut Français du Pétrole et des Combustibles liquides*, vol. 7, (1952), p. 313.
- (84) B.M. WUL et I.M. GOLDMAN. — *Abh. Akad. Wiss. U.S.S.R.*, 60, (1948), p. 41.
- (85) l.c. (41), p. 325.
- (86) H. GRANICHER et O. JAKITS. — *Nuovo Cimento*, Suppl. 11, (1954), p. 486.
- (87) W.J. MERZ. — *Phys. Rev.*, 91, (1953), p. 513.
- (88) W.R. EUBANK, F.T. ROGERS, L.E. SCHILBERG et S. SKOLNIK. — *J. Amer. Ceram. Soc.*, 35, (1952), p. 16.
- (89) R.H. DUNGAN, D.F. KANE et L.R. BICKFORD. — *J. Amer. Ceram. Soc.*, 35, (1952), p. 318.
- (90) l.c. (86), p. 480.
- (91) l.c. (31), p. 372.
- (92) D.F. RUSHMAN et M.A. STRIVENS. — *Trans. Farad. Soc.*, 42A, (1946), p. 231.
- (93) E.T. JAYNES. — « *Ferroelectricity* », Princeton University Press, (1953), Princeton, p. 69.
- (94) a) R.T. MARA, G.B.B.M. SUTHERLAND et H.V. TYRELL. — *Phys. Rev.*, 96, (1954), p. 801.
 b) S.B. LEVIN, N.J. FIELD, F.M. PLOK et I. MERKER. — *J. Opt. Soc. Am.*, 45, (1955), p. 737.

- c) J.T. LAST. — *Bull. Am. Phys. Soc. II*, 1, (1956), p. 255.
 - d) A. HADNI et R.L. MICHEL. — *Compt. Rend.*, 244, (1957), p. 2602.
 - (95) J. LECOMTE. — *J. Phys. radium.*, 12, (1951), p. 827.
 - (96) S.S. COLE et H. ESPENSCHIED. — *J. Phys. Chem.*, 41, (1937), p. 445.
 - (97) *I.c.* (14), p. 108.
 - (98) R.D. NUTTING. — U.S.P. 2134079, (1948), *Chemisches Zentrallblatt*, (1948), II, p. 1331.
 - (99) H.E. SWANSON, R.K. FUYAT et G.M. UGRINIC. — *Nat. Bur. of Standards*, circ. 539, (5), (1955), p. 43.
 - (100) P. TURLIER, Ch. EYRAUD et L. EYRAUD. — *Compt. Rend.*, 243, (1956), p. 659.
 - (101) *I.c.* (39), p. 539.
 - (102) A.T. GREEN et G.H. STEWART. — « *Ceramics* », The British Ceramic Society, (1953), Stoke-on-Trent, p. 272.
 - (103) A. VON HIPPEL. — *Reviews of Modern Physics*, 22, (1950), p. 221.
 - (104) a) G.E. BACON et R.S. PEASE. — *Proc. Roy. Soc.*, A230, (1955), p. 359.
 - b) B.C. FRAZER, H. DANNER et R. PEPINSKY. — *Phys. Rev.*, 100, (1955), p. 745.
 - c) G. SHIRANE, H. DANNER et R. PEPINSKY. — *Phys. Rev.* 105, p. 856.
-

Table des matières

INTRODUCTION	11
PREMIERE PARTIE	
<i>TECHNIQUES EXPERIMENTALES</i>	
I. L'analyse thermique différentielle	18
II. La thermogravimétrie	23
III. La diffraction des rayons X	29
IV. Dosages	34
V. Techniques annexes	35
DEUXIEME PARTIE	
<i>ETUDE PHYSICOCHIMIQUE DE LA SYNTHÈSE DU TITANATE DE BARYUM</i>	
I. Matières premières et élaboration des mélanges	44
II. Etude de la réaction en température linéairement croissante et des produits obtenus	52
III. Etude de la réaction isotherme et des produits obtenus ..	76
TROISIEME PARTIE	
<i>REMARQUES CONCERNANT L'APPLICATION DES LOIS DE LA CHIMIE DES SOLIDES AU SYSTEME ETUDIE</i>	
I. Introduction	88
II. Remarques sur les températures de Tammann	88
III. Importance relative des températures de Tammann lors d'une réaction entre deux solides	95
IV. Effet Hedvall lors des réactions entre l'oxyde de titane et les carbonates alcalinoterreux	103
V. Utilisation du schéma de Wagner	107
QUATRIEME PARTIE	
<i>ETUDE DE QUELQUES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DU TITANATE DE BARYUM</i>	
I. Propriétés ferroélectriques du titanate de baryum	113
II. Structure du titanate de baryum et des solutions solides (Ba, Sr) TiO_3	116
III. Propriétés optiques des titanates	120
RESUME ET CONCLUSIONS	129
BIBLIOGRAPHIE	133

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

« Application des traceurs radioactifs à l'étude des coefficients d'autodiffusion dans les solides. »

Vu :

Les Membres du Jury :

M. PRETTRE, *président* ; J. BERNARD, C. EYRAUD, *examineurs*.

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences :

MOUSSA

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 4 décembre 1958

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

A. ALLIX

IMPRIMERIE SIBILAT, LYON

1959

1^{er} trimestre

